N° 345

RECHERCHE

DE L'ARSENIC

DANS QUELQUES MÉDICAMENTS

ET DANS LES SUBSTANCES QUI SERVENT A LES PRÉPARER

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le 3 juillet 1884

PAR

Eugène CAMET

Né à Toulon (Var)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1884

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J. E DIACON (I. P.), DIRECTEUR *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✲ ✠✠ (I.P.) *Histoire naturelle des médicaments. Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P.) ..... *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

A. IMBERT..... *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie.*
COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

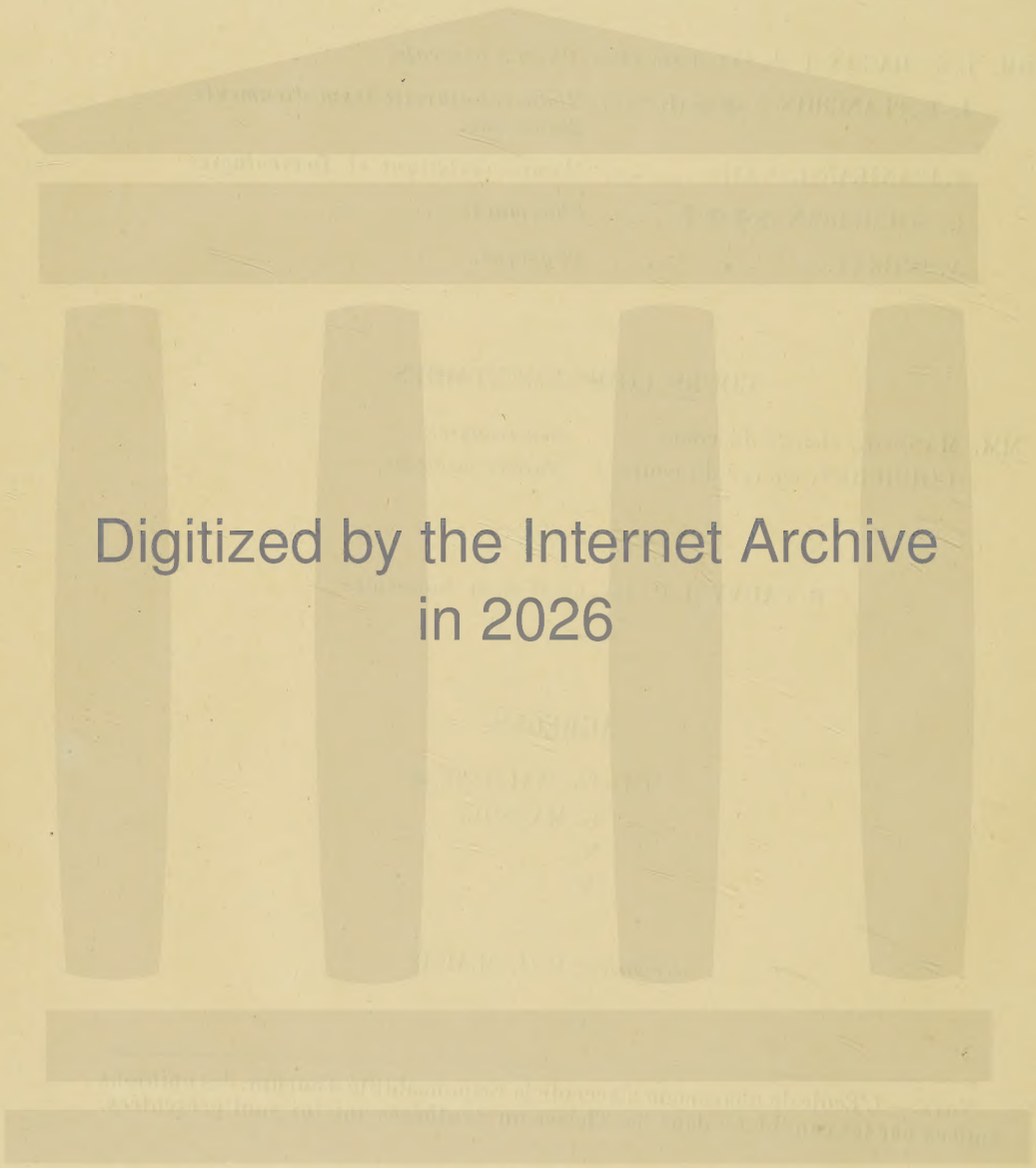
B. CAUVY (I. P.), professeur honoraire

AGRÉGÉS

MM. Th. MALOSSE ✠.
G. MASSOL.
N...
N...

Secrétaire : F.-J. BLAISE.

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534908_0059

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

Témoignage de vive affection et de reconnaissance.

A MES SŒURS

A MES PARENTS

A MES AMIS

E. CAMET.

A Monsieur PELLOUX

Pharmacien à Toulon (Var)

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A Monsieur le Docteur Léon SOUBEIRAN

Professeur à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier

A Monsieur G. MASSOL

Professeur-Agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

A TOUS MES MAITRES

E. CAMET.

INTRODUCTION.

Les substances de nature chimique employées en pharmacie sont presque toutes fournies par l'industrie, et sont livrées pour la plupart dans un très grand état d'impureté, qui oblige le pharmacien consciencieux à en faire l'essai avant de les livrer à la consommation, ou de les faire servir à la confection des médicaments.

Parmi ces nombreuses impuretés, nous avons accordé toute notre attention à l'Arsenic qui, en raison de ses effets redoutables et de la fréquence de sa présence dans les substances chimiques, nous a paru la mériter.

Si l'on se rappelle, en effet, l'épithète de minéralisateurs que les anciens chimistes appliquaient à l'Arsenic ainsi qu'au soufre, pour caractériser l'association si fréquente que ces deux substances forment avec les métaux dans le sein de la terre, et si d'un autre côté on considère les difficultés immenses qu'on éprouve dans l'industrie métallurgique pour dépouiller certains métaux usuels des dernières traces d'Arsenic, on comprendra sans peine qu'il n'est guère de sels préparés à l'aide de ces métaux, dont l'Arsenic ne fasse partie en quantité plus ou moins considérable.

Le but de notre travail est donc de rechercher la présence de l'Arsenic, sinon dans toutes les substances qui en renferment comme impureté, notre tâche eût été trop longue et trop pénible, du moins dans celles qui en raison de la fréquence de leur emploi où des hautes doses auxquelles on les administre, présenteraient un danger sérieux pour la guérison des malades.

Voici le plan que nous nous sommes tracé :

Dans une première partie nous donnons succinctement les caractères de l'Arsenic et de ses principaux composés, ainsi que les procédés généraux de recherche qui nous ont inspiré le plus de confiance.

Dans la deuxième partie, divisée en trois chapitres, nous donnons les procédés propres à déceler la présence de l'Arsenic dans les divers médicaments où on a constaté sa présence ainsi que les procédés de purification de ces médicaments.

Mais avant de commencer qu'il nous soit permis de remercier MM. les Professeurs Soubeiran et Jeanjean, pour la bienveillance qu'ils ont montrée à notre égard.

Nous devons également des remercîments à M. Massol, pour les excellents renseignements qu'il nous a prodigués, sur le sujet de notre étude.

RECHERCHE DE L'ARSENIC

DANS QUELQUES MÉDICAMENTS

ET DANS LES SUBSTANCES QUI SERVENT A LES PRÉPARER

PREMIÈRE PARTIE

—

ÉTUDE CHIMIQUE DE L'ARSENIC

Avant de commencer l'énumération des médicaments qui renferment de l'Arsenic et des moyens employés pour les purifier, nous allons signaler succinctement les propriétés et les réactions caractéristiques de l'Arsenic et de ses principaux composés.

ARSENIC.

L'Arsenic métallique est un corps solide, d'une texture cristalline, d'une couleur gris d'acier, très friable; aussi se réduit-il facilement en poudre à l'aide du pilon. Il s'oxyde facilement au contact de l'air qui ternit bien vite sa surface, en produisant un peu d'acide arsénieux. Chauffé au rouge sombre, il se volatilise sans se fondre à la pression ordinaire,

ce n'est qu'en le chauffant à une forte pression qu'on parvient à le fondre.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleuâtre, livide, en fournissant des vapeurs blanches d'acide arsénieux et répandant une odeur alliacée caractéristique; or, comme la vapeur de l'acide arsénieux ne présente aucune odeur, on l'attribue généralement à des traces d'un oxyde inférieur à l'acide arsénieux. Quelques chimistes pensent aussi que cette odeur est due à un peu d'arséniure d'hydrogène, formé par l'action de l'air humide sur la vapeur d'arsenic. Projeté en poudre dans le chlore, il s'enflamme en produisant des fumées blanches de chlorure d'Arsenic. L'acide azotique et l'eau régale l'oxydent rapidement en le transformant en acide arsénique.

L'Arsenic en se combinant à l'oxygène, forme deux composés qui sont: l'acide arsénieux As^2O^3 et l'acide arsénique AsO^4H^3.

ANHYDRIDE ARSÉNIEUX As^2O^3.

Propriétés. — L'anhydride arsénieux du commerce est dimorphe. Il cristallise tantôt en octaèdres, tantôt en rhomboèdres. Il est blanc, translucide, récemment préparé il est vitreux. Cette opacité à l'extérieur est due à l'enchevêtrement des cristaux qui s'opère à la longue sous l'influence de la lumière; mais à l'intérieur, il n'en demeure pas moins vitreux. Dans le second cas, il est plus soluble et plus dense.

L'anhydride arsénieux est peu soluble dans l'eau, il est plus soluble dans l'acide chlorhydrique. Ses propriétés acides sont très faibles; chauffé au rouge sur une brique, il se sublime en répandant des fumées blanches sans odeur; mais si on le projette sur des charbons incandescents, il est réduit

et donne alors des fumées noires à odeur d'ail. Ces fumées noires au contact de l'air redeviennent blanches par suite de leur oxydation.

Réactions de l'anhydride arsénieux et des arsénites. — L'anhydride arsénieux est un corps réducteur. Il réduit les solutions de permanganate de potasse, des sels d'or, etc. Agité avec de l'hydrate de sesqui-oxyde de fer récemment préparé, il est retenu sous forme de composé insoluble. Il en est de même avec la magnésie hydratée. Avec l'hydrogène sulfuré, on a un précipité jaune que favorise l'acide chlorhydrique. Ce précipité est soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins. Il décolore l'iode en solution. Chauffé dans un tube avec du charbon, l'Arsenic se sublime. Les arsénites alcalins sont solubles dans l'eau et surtout dans l'acide chlorhydrique. La chaleur les décompose tous en arséniates fixes et en Arsenic métallique; l'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins. En présence du nitrate d'argent ammoniacal, on a un précipité jaunâtre soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque. Avec le sulfate de cuivre ammoniacal, on a un précipité verdâtre qui est le vert de Scheele. Dans l'appareil de Marsh, ils donnent lieu à des anneaux et à des taches.

ACIDE ARSÉNIQUE AsO^4H^3.

Propriétés. — Cet acide diffère totalement du précédent par ses propriétés. Il est solide, blanc, tellement soluble dans l'eau qu'il est déliquescent et d'une réaction acide des plus énergiques. Sous l'influence de la chaleur, il se convertit successivement en acides pyroarsénique, métarsénique,

anhydride arsénique, et enfin au rouge vif, il se décompose en oxygène pur et en anhydride arsénieux.

Réactions de l'acide arsénique et des arséniates. — Avec l'acide arsénique la précipitation par l'hydrogène sulfuré ne se fait pas aussi rapidement qu'avec l'anhydride arsénieux. On la facilite par l'addition d'un corps réducteur, l'acide sulfureux par exemple.

Les arséniates alcalins sont solubles dans l'eau, tous les autres le sont dans les acides étendus. Le nitrate d'argent ammoniacal donne un précipité rouge brique soluble dans l'acide azotique ou l'ammoniaque. Le nitrate de bismuth donne un précipité blanc insoluble dans l'acide azotique. L'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité jaune soluble dans un excès. Le sulfate de cuivre ammoniacal produit un précipité bleu-verdâtre. Avec le sulfate de magnésie et l'ammoniaque, on a un précipité blanc d'arséniate ammoniaco-magnésien. Un arséniate chauffé dans un tube de verre avec du cyanure de potassium et du carbobate de soude donne lieu à la formation d'un anneau métallique dans les parties froides du tube. Cette réaction est générale pour tous les composés arsénicaux.

Une réaction spéciale à l'acide arsénieux et à l'acide arsénique, c'est lorsqu'on chauffe un de leurs sels avec de l'acétate de potasse, de donner naissance à un produit volatil, d'odeur fort désagréable, qui a nom le cacodyle.

Composés sulfurés. — Les divers composés sulfurés de l'Arsenic contenus dans les médicaments, sont: le réalgar As^2S^2 ; l'orpiment As^2S^3, et le penta sulfure d'Arsenic As^2S^5. Ce dernier n'existe pas à l'état naturel.

Quand on a à déterminer la présence de l'Arsenic dans un de ces composés, on les oxyde soit en les chauffant, soit au

moyen de corps oxydants. On obtient ainsi de l'anhydride arsénieux ou de l'acide arsénique, suivant le degré de chaleur ou le plus ou moins d'énergie du corps oxydant. On n'a plus ensuite qu'à essayer les réactions ci-dessus décrites pour la recherche de ces corps.

HYDROGÈNE ASÉNIÉ.

Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore, d'une odeur alliacée très forte et très dangereuse à respirer (il a causé la mort du chimiste Ghelen); il est liquéfiable à 40° sous une atmosphère de pression (Stromeyer); il est soluble dans 5 parties d'eau bouillante; la solution aqueuse abandonne l'Arsenic quand elle est exposée longtemps à l'air.

Propriétés chimiques. — L'oxygène sans action à la température ordinaire, le change par une haute température ou par l'étincelle électrique en acide arsénieux et en eau, s'il est en quantité suffisante; et en arsenic et en eau, s'il est en quantité insuffisante. Quand on fait brûler l'hydrogène arsénié AsH^3 à l'extrémité d'un tube effilé, la combustion étant incomplète à l'intérieur, il se dépose des taches miroitantes d'arsenic sur un corps froid avec lequel on coupe la flamme. Cette flamme est verdâtre, livide et allongée; la chaleur la décompose ; un tube traversé par AsH^3 chauffé au rouge sombre, présente dans la partie froide faisant suite à la partie chauffée un anneau noir brillant d'Arsenic. L'Arsenic, ainsi déposé est en octaèdres réguliers, reconnaissables au microscope. La lumière le décompose aussi mais lentement. Tous les corps oxydants décomposent l'hydrogène arsénié : l'acide hypochloreux, l'acide azotique, l'eau régale et même l'acide

sulfurique sont dans ce cas. L'action du chlore sur ce gaz est très énergique ; chaque bulle que l'on y fait passer y produit une lueur et un dépôt d'Arsenic. Si c'est l'hydrogène arsénié que l'on fait passer dans un excès de chlore, il se produit à chaque bulle une violente inflammation qui peut provoquer la rupture de la cloche dans laquelle on opère : cette expérience doit être faite avec de grandes précautions. L'iode et le brome agissent comme le chlore mais avec beaucoup moins d'intensité.

Le soufre chauffé dans une cloche courbe avec de l'hydrogène arsénié, donne du sulfure d'Arsenic, de l'Arsenic et de l'hydrogène sulfuré ; de même le phosphore produit de l'hydrogène phosphoré non inflammable et du phosphure d'Arsenic. Le potassium, le sodium, l'étain absorbent l'Arsenic et mettent l'hydrogène en liberté.

Les hydrates alcalins absorbent à chaud l'hydrogène arsénié, en produisant un arsénite et de l'hydrogène libre.

Un grand nombre de solutions métalliques décomposent l'hydrogène arsénié, il se forme de l'eau où l'acide correspondant au sel et de l'arséniure métallique, ou de l'acide arsénieux et un dépôt métallique. Ces réactions ont lieu suivant les équations :

$$6CuSO^4 + 4AsH^3 = 6H^2SO^4 + 2Cu^3As^2 ;$$
$$6AgAzO^3 + 3H^2O + AsH^3 = 6HAzO^3 + H^3AsO^3 + Ag^6 ;$$
$$6HgCl^2 + 2AsH^3 = 3Hg^2Cl^2 + 6HCl + 2As.$$

Les sels d'or et de platine se comportent comme les sels d'argent, dont la réduction est souvent utilisée pour la recherche de As.

Hydrure d'Arsenic solide. — On observe dans plusieurs circonstances, la production d'une combinaison solide d'hydrogène et d'Arsenic. Ainsi, lorsque l'on décompose l'arsé-

niure de potassium par l'eau, elle reste à l'état d'une poudre brune. On a aussi souvent regardé comme de l'hydrure solide, le dépôt noir qui se forme dans les flacons où l'on conserve l'hydrogène arsénié gazeux. Blondlot a observé la formation d'hydrure solide dans l'appareil de Marsh, lorsqu'il se trouve une petite quantité d'un azotate dans le liquide, le zinc se recouvre alors d'une poudre brune à laquelle Blondlot assigne la formule As^2H. Cette formation est empêchée par la présence d'un autre métal ou de matières organiques.

Procédés de recherche.

Appareil de Marsh — Actuellement, le procédé le plus suivi est celui de Marsh. Toutefois, il est bon de dire qu'il ne peut servir que pour les composés oxygénés de l'Arsenic. Sa vogue lui vient de sa sensibilité, qui réside surtout dans la formation d'anneaux et de taches par les traces les plus minimes d'Arsenic. Il est fondé sur les faits suivants :

1° Quand, dans un appareil à production d'hydrogène on vient à introduire des corps ou des matières organiques renfermant de l'anhydride arsénieux, l'hydrogène qui s'échappe du tube à dégagement est mêlé avec de l'hydrogène arsénié.

2° Quand, dans une flamme à hydrogène, on vient à introduire un peu d'hydrogène arsénié, cette flamme devient pâle et grisâtre.

3° Quand on écrase une flamme d'hydrogène contenant de l'hydrogène arsénié avec un corps froid, il se dépose des taches brunes d'Arsenic métallique sur le corps froid.

Les phénomènes décrits ci-dessus peuvent se produire non seulement avec les composés oxygénés arsénicaux, mais encore avec les composés oxygènes de l'antimoine.

Il faudra donc, dans toute recherche chimique arsénicale, au moyen de l'appareil de Marsh, agir avec délicatesse et minutie et s'assurer, au moyen des réactions caractéristiques et particulières à l'antimoine et à l'Arsenic, auquel de ces deux corps on a affaire.

Ces réactions consistent en ce que:

1° Les anneaux et les taches d'Arsenic ont un éclat métallique; ils ne sont pas plombés, comme ceux de l'antimoine; ils ont une coloration gris-jaunâtre sur les bords. Chauffés, les anneaux d'arsenic se déplacent, tandis que ceux de l'antimoine ne se déplacent pas aussi facilement.

2° Quand on traite les anneaux et les taches d'Arsenic à chaud par de l'acide nitrique, il se forme de l'anhydride arsénieux ou de l'acide arsénique, suivant la concentration de l'acide nitrique et le degré de chaleur auquel on arrive. Il est préférable de les ramener à l'état d'acide arsénique. On neutralise ensuite le résidu en exposant la capsule aux vapeurs ammoniacales et on traite par le nitrate d'argent. Avec l'anhydride arsénieux, on a un précipité jaune, avec l'acide arsénique, un précipité rouge-brique.

Soumis à ce traitement, l'antimoine ne donne rien.

3° Le chlorure de chaux, ou les hypochlorites récents et ne renfermant pas de chlore en excès, dissolvent les anneaux et les taches de l'Arsenic et non ceux de l'antimoine.

4° Lorsqu'on chauffe un tube renfermant des anneaux d'As au contact de l'air, il se forme des anneaux blancs d'anhydride arsénieux. Ces anneaux se dissolvent dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Si on fait passer dans cette dissolution un courant d'hydrogène sulfuré, ou bien que l'on y verse du sulfhydrate d'ammoniaque, il y a formation d'un précipité jaune de sulfure d'Arsenic, que facilite un excès d'acide chlorhydrique. Ce précipité est soluble dans un excès de réactif et dans l'ammoniaque.

Dans les mêmes conditions, l'antimoine donne un pré-

cipité jaune orangé de sulfure, soluble dans un excès de réactif et dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'ammoniaque.

Depuis son origine, l'appareil de Marsh a subi de nombreux changements. Chevalier, Orfila, l'ont tour à tour modifié. Actuellement, il se compose d'un appareil à dégagement d'hydrogène. Seulement le tube abducteur du gaz est coudé à angle droit. Dans sa partie qui pénètre dans l'appareil, il est taillé en biseau, et à sa sortie il est renflé en boule. Cette disposition permet à la vapeur d'eau, qui pourrait être entraînée, de se condenser et de retomber dans l'appareil. Ce tube communique avec un deuxième plus grand et plein d'amiante ou de coton. Ces deux matières servent à retenir le sulfate de zinc qui pourrait être entraîné mécaniquement et entraver plus tard les réactions.

Enfin, ce tube se continue à l'aide d'un bouchon avec un troisième tube peu fusible, très long, effilé à son extrémité et entouré de clinquant. Ce tube, dans une partie de sa longueur, traverse un fourneau en tôle où sont des charbons incandescents. On introduit alors la liqueur suspecte dans le flacon.

Il y a formation d'hydrogène arsénié qui, arrivant dans les parties chaudes du petite tube est décomposé, l'Arsenic va se déposer dans les parties froides du tube, sous forme d'anneaux métalliques. Quant à l'hydrogène arsénié non décomposé, il est entraîné par l'hydrogène et sort à l'extrémité effilée du tube, où on peut l'enflammer et écraser alors cette flamme avec des corps froids pour obtenir des taches.

Il est bon de prendre quelques précautions préliminaires pour mener à bonne fin ces diverses opérations. Et d'abord, pour produire le dégagement d'hydrogène, on ne doit se servir que de réactifs chimiquement purs. Le liquide acide

dont on se sert doit être étendu (9 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique) ; cela afin que la réaction ne soit pas trop vive et que l'appareil ne s'échauffe pas.

Il faut que le flacon à dégagement d'hydrogène ne soit plein que jusque vers son milieu. L'hydrogène naissant ne décomposant que les composés oxygénés de l'Arsenic, il faut se garder d'en introduire d'autres, tels que sulfures, chlorures, etc. etc. La présence de l'acide sulfureux doit aussi être évitée, car en présence de l'hydrogène naissant, il se forme de l'hydrogène sulfuré qui donne lieu à la formation d'un sulfure. Il peut encore se former de l'hydrogène sulfuré quand la réaction du zinc sur l'acide sulfurique est trop forte : car alors il y a production d'acide sulfureux et par suite d'hydrogène sulfuré. L'acide sulfureux provient de la réduction de l'acide sulfurique par l'hydrogène naissant.

Enfin, lorsqu'on introduit dans cet appareil des combinaisons oxygénées de l'azote, il n'y a ni taches ni anneaux de produits, par suite de la formation d'un hydrure d'Arsenic solide.

Certains auteurs se fondant sur la propriété réductrice de l'hydrogène arsénié, l'ont mise à profit en le faisant arriver dans du nitrate d'argent. Pour cela, ils ont adapté à l'appareil de Marsh un tube de Liebig renfermant une dissolution de ce sel. Il se forme dans ce cas de l'acide arsénique et un dépôt d'argent métallique. On traite la liqueur par l'acide chlorhydrique qui précipite l'excès de nitrate d'argent; après ce traitement, elle ne renferme plus que de l'acide chlorhydrique et de l'acide arsénique. On n'a plus alors qu'a exécuter les réactions caractéristiques de ce corps.

Modification de M. Jacquelain. — Au lieu d'employer une solution de nitrate d'argent pour retenir les traces d'Arsenic échappant à la décomposition, M. Jacquelain emploie une dis-

solution de chlorure d'or pur en opérant comme M. Lassaigne. Pour extraire l'Arsenic de cette dissolution, il suffit de précipiter, à la température de l'ébullition, l'excès d'or à l'aide de l'acide sulfureux ; la liqueur filtrée et évaporée laisse un résidu d'acide arsénieux, dont on peut constater les caractères.

Réduction par les alcalis et le charbon.— L'appareil de Marsh n'est pas l'unique moyen d'extraire l'Arsenic à l'état métallique : on sait en effet que presque tous les composés arsénicaux, à l'exception des hydrures d'Arsenic, chauffés avec un alcali et du charbon, fournissent de l'Arsenic. Voici le mode opératoire :

La matière étant réduite en poudre fine, on la mélange avec deux fois son poids d'un mélange de carbonate de soude fondu et de charbon ; si l'on doit opérer avec une dissolution, on l'évapore à siccité ; mais avant que toute l'eau soit évaporée, on y ajoute le mélange de carbonate de soude et de charbon et on dessèche la masse, en ayant soin de ne pas trop élever la température. On introduit ce mélange dans un petit tube de verre fermé par un bout, d'un diamètre de 4 à 5 millimètres ; après avoir essuyé à l'aide d'un papier buvard, enroulé sur une petite tige de bois ou de verre, les parois du tube, souillées par la poudre adhérente, on porte graduellement au rouge la partie du tube contenant ce mélange, en ayant soin de promener de temps en temps un morceau de papier sur les parois du tube, pour absorber l'eau qui se dégage toujours du mélange, quand la température s'élève. Dès que cette eau n'apparaît plus, on élève la température au rouge ; il se forme bientôt, à peu de distance de la partie chauffée, un anneau brillant, noir, d'Arsenic métallique, si la matière est arsénicale.

DEUXIÈME PARTIE

—

CHAPITRE PREMIER.

Recherche de l'Arsenic dans quelques médicaments et dans les substances qui servent à leur préparation.

SOUFRE.

Le soufre employé dans l'industrie et dans le commerce était extrait autrefois, presqu'entièrement, de terrains appelés *solfatares* qui abondent en Sicile et qui le renferment à l'état natif.

Ce soufre dans de nombreux essais a été reconnu constamment exempt d'Arsenic et en conséquence n'a pas besoin d'être soumis aux essais que nous allons décrire, pourvu qu'on soit sûr de sa provenance.

Mais depuis l'époque où le prix du soufre s'est élevé par suite d'abord d'un monopole, ensuite depuis 1860 jusqu'à ce jour, par les exigences d'une consommation extraordinaire de soufre pulvérulent pour combattre la maladie de la vigne, on a peu à peu substitué au soufre brut, la pyrite-martiale (bisulfure de fer, FeS^2) qui revient moins cher, mais en revanche est toujours arsénicale.

MM. Hahneman, Westrumb, Richter ont en effet constaté plusieurs fois la présence de l'Arsenic dans le soufre. MM. Chevalier et Baudrimont, dans leur traité des falsifications, disent aussi avoir constaté la présence de l'Arsenic,

notamment dans un échantillon de soufre acheté à Strasbourg et qui provenait de l'exploitation des pyrites ; tandis qu'ils n'en ont jamais trouvé dans les échantillons provenant de la Sicile ou de l'Afrique.

Le soufre étant classé parmi les agents thérapeutiques et employé fréquemment soit en poudre, en tablettes, soit en pommades, etc., il importe avant de le faire servir aux usages pharmaceutiques, de constater sa pureté, et dans le cas où l'Arsenic y aurait été trouvé, de le soumettre à une purification préalable.

Divers procédés ont été proposés pour reconnaître le soufre arsénical, ceux de Hahnemann et de Westrumb ne méritent pas d'être rapportés.

M. Richter conseille de brûler une partie de soufre avec 4 ou 5 parties de nitrate de potasse : le résidu dissous dans l'eau distillée est saturé par l'acide sulfurique et additionné de nitrate d'argent en solution ; si le soufre examiné est arsénifère, il se forme un précipité rouge brique. Le procédé de M. Richter est encore suivi, mais au lieu d'employer le nitrate d'argent, on se sert de l'appareil de Marsh pour reconnaître l'Arsenic.

A cet effet, on sature à chaud par l'acide sulfurique le résidu de la déflagration, de façon à en chasser tout l'acide azotique que contenait l'azotate, on concentre les liquides et on les introduit dans l'appareil de Marsh.

Suivant Geiger et Reimann, on peut reconnaître des traces d'Arsenic dans le soufre par le procédé suivant : faire digérer quelque temps le soufre en poudre dans de l'ammoniaque liquide, filtrer, traiter par l'acide chlorhydrique en excès, un précipité jaune indiquera la présence de l'Arsenic.

Ce procédé peut induire en erreur, surtout si on se contente d'évaporer les liqueurs, parce que le soufre n'est pas complètement insoluble dans l'ammoniaque; on devra donc

examiner avec soin le précipité jaune obtenu, en le calcinant dans un tube avec du flux noir (mélange de carbonate de potasse et de charbon) : il devra donner un anneau arsécical.

On peut encore constater la présence de l'Arsenic en même temps que celle de l'antimoine dans le soufre, par l'opération suivante : on traite par l'eau régale bouillante 1 gramme de soufre pulvérisé, on continue à chauffer pendant quelques heures sans attendre que le soufre soit complètement dissous, on étend d'eau et on filtre, on ajoute à la liqueur une solution chlorhydrique de perchlorure de fer, contenant environ 0 gr. 15 de peroxyde de fer ; on précipite par l'ammoniaque, le peroxyde de fer entraîne les acides de l'Arsenic et de l'antimoine, le précipité bien lavé est mis en digestion avec de l'acide sulfurique et la liqueur acide est essayée dans l'appareil de Marsh.

On reconnaît aisément à l'intensité des taches produites sur la porcelaine, si l'Arsenic et l'antimoine sont en quantités appréciables ; l'intensité des taches sert même fréquemment à évaluer la proportion de ces deux corps (Rivot).

Pour purifier le soufre, lorsqu'on y a constaté la présence de l'Arsenic, on le mélange à trois fois son poids de nitre et l'on projette ce mélange par portions dans un creuset chauffé au rouge ; quand la combustion a cessé, on cesse de chauffer et pour décomposer le nitrite qui peut s'y trouver et résulte de la décomposition de l'excès de nitrate employé, on traite par l'acide sulfurique qui dégage l'acide nitreux et décompose le reste du nitrate. On chauffe fortement de nouveau pour obtenir un départ complet des vapeurs nitreuses, on laisse refroidir, on étend d'eau et on fait passer dans la solution un courant d'acide sulfureux qui transforme l'arséniate de potasse en arsénite, et forme lui-même du sulfate par son oxydation ; on chasse l'excès d'acide sulfureux par la chaleur

et au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, on détermine la précipitation de l'Arsenic à l'état de sulfure jaune d'Arsenic.

SULFURES D'ARSENIC

Les sulfures d'Arsenic se trouvent dans le commerce sous deux états : les sulfures natifs et les sulfures artificiels. Nous attachons une grande importance à faire ressortir toute la différence qui existe entre les sulfures naturels et les sulfures artificiels, aussi nous nous étendrons un peu plus.

Les uns, en effet, ne contiennent que des traces d'acide arsénieux, les autres au contraire en contiennent de grandes quantités, quelques-uns même peuvent être considérés comme de l'acide arsénieux plus une certaine quantité de sulfure d'Arsenic.

Orpiment.— Le sulfure jaune natif ou orpin, orpiment, trisulfure d'Arsenic, se trouve naturellement en Souabe, en Hongrie, en Bohême, en Transylvanie, en Syrie, dans la Valachie et dans une grande partie de l'Orient, en Chine, en Perse, au Pérou.

Il est concrétionné ou en lames de grandeur variable, quelquefois il est mêlé de réalgar. L'orpiment est d'un jaune citron, quelquefois très vif, très éclatant lorsqu'il est d'une texture lamelleuse. Les lames fendues sont flexibles, translucides, offrant les reflets métalliques de l'or.

Le sulfure d'Arsenic jaune artificiel, oxyde d'Arsenic sulfuré jaune, Arsenic jaune, faux orpiment, se prépare en Allemagne par la voie sèche ; il est en masses jaunes opaques ou ayant l'éclat vitreux de l'acide arsénieux ; il offre des couches superposées et parallèles alternativement d'un jaune orange

et d'un jaune serin tirant sur le rouge; on y trouve quelquefois des filets d'un brun noirâtre, près de la surface des morceaux suivant la superposition des couches. D'après les expériences de Guibourt, ce produit est formé d'acide arsénieux 94 p. et de sulfure d'Arsenic 6 p.

L'oxyde d'Arsenic sulfuré jaune est, comme on le voit, un composé très vénéneux qui ne peut être assimilé au véritable sulfure d'Arsenic. On ne doit donc pas le confondre avec celui-ci et il faut bien se garder de le faire entrer dans une préparation médicale. M. Graeger a proposé de le titrer en délayant sa poudre dans l'eau, y ajoutant du carbonate de soude pur, puis de l'empois d'amidon. On fait intervenir une solution titrée d'iode jusqu'à coloration bleue, il se forme: de l'acide arsénique, de l'acide iodhydrique et du soufre.

Réalgar.— Le sulfure d'Arsenic rouge natif, sandarack ou réalgar, rubis d'Arsenic, bi-sulfure d'Arsenic est en cristaux transparents, d'un rouge écarlate ou d'un rouge aurore plus ou moins foncé ou bien il se présente en stalactites. Il se comporte sous l'influence de la chaleur comme l'orpiment. Il est formé de 29,91 de soufre et de 70,09 d'Arsenic.

Le sulfure d'Arsenic rouge artificiel ou Arsenic rouge, faux réalgar, se prépare en Allemagne; il est en morceaux volumineux, très brillants à leur surface comme dans leur intérieur, sa cassure et conchoïde, d'un rouge violacé tirant sur le brun, un peu transparent dans les parties amincies; il n'offre point de couches superposées.

Ce sulfure contient 1,50 pour 100 d'acide arsénieux, lequel lui donne des propriétés et une action très toxique.

Les *Ephémérides des curieux de la nature* relatent un cas d'empoisonnement par ce sulfure qui, d'après des expériences, pourrait dans certains cas contenir plus d'acide arsénieux que Guibourt n'en a trouvé. Le dosage de l'acide arsénieux

dans le faux réalgar se fait évidemment par le même procédé que pour l'orpiment.

SULFURE DE FER

Les pyrites de fer qui se trouvent en grande abondance dans un grand nombre de localités, sont, comme nous l'avons déjà dit, presque toujours arsénicales et servent à préparer le sulfure de fer par une simple calcination.

Or, dans la calcination, l'Arsenic des pyrites reste presque en totalité combiné avec le fer ; il ne s'en volatilise qu'une petite fraction ; et dans les analyses, si le sulfure de fer contient de l'Arsenic ou de l'antimoine, ces deux corps s'y trouvent à l'état d'arséniure ou d'antimoniure d'hydrogène, composés qui donnent naissance, sous l'action de l'acide sulfurique étendu, à de l'hydrogène arsénié et à de l'hydrogène antimonié. D'après cela, quand on veut avoir de l'hydrogène sulfuré très pur, on doit se servir de proto-sulfure de fer préparé par la calcination de pyrites exemptes d'Arsenic, par exemple de celles provenant de la décomposition de la galène pure par le fer métallique (Rivot).

Aussi dans le cas du sulfure de fer, on se borne à constater la présence ou l'absence de l'Arsenic au nombre des impuretés, avant d'employer le sulfure proposé, car dans le cas où l'Arsenic s'y trouve en quantité un peu considérable, il est fort difficile, je dirai même presque impossible de le séparer du fer. Il va sans dire que pour essayer le sulfure de fer, il suffit de le mettre avec de l'acide sulfurique dans l'appareil de Marsh.

ACIDE SULFURIQUE.

Le soufre qui sert à la préparation de l'acide sulfurique étant quelquefois arsénifère comme on vient de le voir, il n'est pas étonnant que certains acides du commerce renferment une préparation arsénicale. D'après Vogel, l'acide sulfurique fumant d'Allemagne, ne contient pas d'Arsenic, tandis que l'acide sulfurique provenant des chambres de plomb peut en contenir. Tout en admettant que cela soit vrai, en général, on aurait cependant tort de considérer comme non arsénical l'acide sulfurique, par cela seul qu'il est fumant et dit d'Allemagne. On pourrait encore se tromper si l'on croyait que l'acide sulfurique ne contient pas d'Arsenic par cela seul qu'il a été distillé, quoi qu'il soit vrai de dire que dans la plupart des cas l'acide ainsi purifié ne renferme pas un atome de ce corps. Le pharmacien et l'expert devront toujours essayer celui dont ils feront usage.

En effet, la présence de l'Arsenic est nuisible lorsque cet acide est destiné à la préparation des acides acétique, citrique, tartrique, etc., et des produits pharmaceutiques.

Indépendamment du fréquent emploi de l'acide sulfurique dans les analyses, et surtout pour la recherche de l'Arsenic, il est aussi employé en médecine: comme caustique, il fait la base du caustique safrané de Velpeau; étendu d'eau, il devient astrigent et sert à préparer des limonades sulfuriques que quelques médecins prescrivent pour combattre les coliques de plomb. On l'emploie aussi en gargarismes astringents et détersifs, en potions astringentes, en collyres, en lavements, etc.

Pour rechercher la présence de l'Arsenic dans l'acide sulfurique, on introduit dans un tube un peu long, 1 gramme

d'acide sulfurique étendu de 5 à 6 grammes d'eau distillée; on ajoute au mélange quelques fragments de zinc, en s'arrangeant pour que le tout n'occupe que la dixième partie du tube.

Dans la partie vide et au-dessus du liquide, on introduit une petite pelote de coton peu serrée, trempée préalablement dans une solution d'acétate de plomb ; enfin, on ferme l'ouverture du tube avec du papier buvard blanc, préalablement trempé dans une solution d'azotate d'argent, et on attend la fin de la réaction assez vive durant environ une demi-heure. Si le papier est noirci sans que le coton le soit, c'est que l'acide sulfurique contient de l'Arsenic. Si le coton seul est noirci, on a affaire à de l'acide sulfureux. Dans le cas où l'acide sulfurique est pur, ni l'un ni l'autre ne noircissent.

On peut encore faire l'essai suivant: on étend d'eau dans un ballon 1 gramme de cet acide avec 5 grammes d'eau distillée; on filtre dans un tube, on sature le liquide filtré par l'ammoniaque et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré gazeux, on bouche le tube et on l'abandonne au repos dans un endroit chaud pendant 12 heures; s'il n'y a pas de précipité, l'acide est pur d'Arsenic. Mais s'il se produit un précipité jaune, qui se redissout dans 5 décigrammes de carbonate d'ammoniaque en solution, on est sûr de la présence d'acide arsénique ou arsénieux.

Dans cet essai, l'Arsenic est précipité à l'état de sulfure jaune d'Arsenic, mais la liqueur acide, même dans le cas où elle ne contiendrait pas d'Arsenic, devient toujours un peu louche par suite de la décomposition partielle de l'hydrogène sulfuré, et laisse déposer un peu de soufre. Quand on est dans l'incertitude sur la présence de l'Arsenic, à cause de sa minime proportion, il faut essayer l'acide proposé dans l'appareil de Marsh, avec du zinc, dont la pureté a été préalablement constatée, la formation de taches arsénicales sur

la porcelaine est un signe certain de la présence de l'Arsenic dans cet acide; lorsqu'on ne parvient pas à produire ces taches, on peut conclure que l'acide proposé est exempt d'Arsenic; même quelquefois l'intensité de ces taches est si considérable, qu'à l'aide de leur couleur, on peut en apprécier la quantité (Rivot).

Pendant longtemps les chimistes, d'après l'assertion de Vogel, pensèrent que l'Arsenic n'était contenu dans l'acide sulfurique, qu'à l'état d'acide arsénieux. M. Blondlot, de Nancy, a en effet en 1854 trouvé 1/1000 d'acide arsénieux, dans un acide sulfurique fabriqué avec des pyrites ferrugineuses dans le département des Vosges. Mais depuis, les expériences de Dupasquier confirmées par celles de MM. Bussy et Buignet, ont démontré qu'il peut s'y rencontrer à l'état d'acide arsénique.

L'Arsenic peut en effet s'y rencontrer sous deux formes à l'état d'acide arsénique et à l'état d'acide arsénienx. Quand c'est de l'acide arsénieux que renferme l'acide sulfurique, une portion de cette matière passe à la distillation avec l'acide sulfurique; si c'est au contraire à l'état d'acide arsénique qu'il se rencontre, la distillation privera parfaitement l'acide sulfurique de ce composé. MM. Bussy et Buignet qui ont observé ces faits, ont donné un procédé qui permet d'arriver à ce résultat et que nous donnerons plus loin.

Lorsqu'on a reconnu qu'un acide sulfurique est arsénifère, on procéde à sa purification. A cet effet, on a recours à divers procédés.

On peut chauffer l'acide jusqu'à 150° environ en y faisant passer de l'acide chlorhydrique gazeux jusqu'à volatilisation complète de l'Arsenic, à l'état de chlorure d'Arsenic $AsCl^3$. On chasse ensuite l'acide chlorhydrique par un courant d'air. Ce procédé n'est pas appliqué en grand, on préfère précipiter l'Arsenic à l'état de sulfure, en employant soit le sulfure de

baryum, soit l'hydrogène sulfuré. En France, on préfère l'emploi du sulfure de baryum, il se forme dans ce cas du sulfate de baryte et du sulfure d'Arsenic tous deux insolubles, ainsi que des sulfures de plomb, de cuivre qui se précipitent et on sépare après repos l'acide clair au moyen du siphonnage.

Dans quelques usines d'Allemagne, on précipite l'Arsenic contenu dans l'acide sulfurique des chambres, par l'hyposulfite de soude. On chauffe l'acide des chambres à 70° ou 80° centigrades et on y ajoute la quantité nécessaire d'hyposulfite de soude en poudre, la masse étant bien agitée, le bisulfure d'Arsenic se sépare et se reunit en flocons à la surface de l'acide qu'on soutire pour l'avoir clair. Dans ce cas, l'acide renferme une petite quantité de sulfate de soude qui, dans la plupart des cas, ne nuit pas, mais on peut éviter cela en employant de l'hyposulfite de baryte qui donne du sulfure d'Arsenic AsS^3 et du sulfate de baryte, insolubles tous deux, et qu'on peut séparer par décantation.

On préfère, en Allemagne, employer l'hydrogène sulfuré préparé en décomposant le sulfure de fer artificiel fondu et concassé en petits morceaux par l'acide sulfurique. On opère soit à chaud en ramenant l'acide sulfurique à 45°, soit à froid sur l'acide des chambres. On prépare l'hydrogène sulfuré dans un ou plusieurs vases en fonte doublés de plomb, dans lesquels on place le sulfure de fer et de l'eau, on introduit l'acide sulfurique par un tube en S et le gaz dégagé se rend dans un laveur contenant de l'eau. La liqueur de sulfate de fer, résidu de l'opération, est reçue dans des vases où se trouve du fer métallique destiné à saturer complètement l'acide libre, puis évaporée pour donner par refroidissement le sulfate de fer ou couperose verte. Quand la précipitation de l'Arsenic est complète, on fait couler l'acide dans un vase, ou

on le laisse reposer et d'où on le soutire clair pour le concentrer.

Comme on le voit, le traitement pour séparer l'Arsenic est long et difficile, aussi préfère-t-on n'employer que l'acide directement exempt d'Arsenic, c'est-à-dire préparé avec du soufre brut de Sicile.

Procédé de MM. Bussy et Buignet. — On commence par transformer tout l'Arsenic à l'état d'acide arsénique, en chauffant au bain de sable et jusqu'à l'ébullition, l'acide sulfurique à purifier, après y avoir ajouté 10 grammes de nitrate de potasse par kilogramme d'acide employé. Cette opération a pour but de transformer en acide arsénique tout l'acide arsénieux qui pourrait exister dans l'acide sulfurique, mais elle y ajoute une assez grande quantité de vapeurs nitreuses; ces dernières sont détruites par l'addition de 10 grammes de sulfate d'ammoniaque cristallisé. Par l'action de la chaleur, les composés nitreux réagissent sur l'ammoniaque pour fournir, en se décomposant mutuellement, de l'eau et de l'azote. La distillation de cet acide s'opère à la manière ordinaire, c'est-à-dire en l'introduisant dans une cornue de verre dans laquelle on a mis quelques fragments de silex à bords anguleux.

Cette cornue est disposée sur une grille annulaire placée sur un fourneau et enfin on y adapte, sans tube ni bouchon, une ballon de verre d'une assez grande capacité, afin que les gouttes chaudes d'acide qui tomberont dans ce ballon aient le temps de se refroidir en traversant l'atmosphère du ballon. L'appareil étant ainsi disposé, on place quelques charbons sous la cornue, puis on entoure sa circonférence de quelques charbons ardents en les plaçant dans la galerie qui entoure la cornue; bientôt l'ébullition du liquide a lieu d'une manière tranquille et sans soubresauts. Dès qu'on a recueilli

environ le 10me du liquide, on remplace le premier récipient par un nouveau dans lequel on continue à recevoir les produits de la distillation, jusqu'à ce qu'on ait retiré à peu près les deux tiers du liquide mis en expérience.

Procédé de Lowe. — C'est à M. Buchner qu'est dû le procédé de purification de l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique qui forme du chloride arsénieux volatil à une température peu élevée. M. Lowe, qui s'est occupé de la question indépendamment de M. Buchner, arrive au même résultat par un procédé plus pratique et plus expéditif. Ce procédé, en effet, consiste tout simplement à projeter dans l'acide chaud du sel marin en poudre fine, l'acide chlorhydrique qui devient libre s'empare facilement de l'acide arsénieux pour former avec lui de l'eau et du chloride arsénieux, qui se volatilise sur le champ.

SULFATE DE SOUDE.

La dissolution de ce sel acidulée par l'acide sulfurique et bouillie avec quelques grammes de solution d'acide sulfureux où d'acide oxalique, ne doit pas, après refroidissement, donner de précipité avec le sulfhydrate d'ammoniaque, cette épreuve dénote l'absence des sels arsénicaux. Quoique ce sel soit rarement arsénical, on y a constaté plusieurs fois la présence de l'Arsenic.

En outre, dans ces dernières années, on a livré dans le commerce de la droguerie du sulfate de potasse mêlé par inadvertance à de l'arséniate de potasse. Ce mélange involontaire a causé malheureusement la mort d'un malade auquel il fut administré comme du sulfate de potasse. On n'aurait pas eu à déplorer ce malheur et d'autres encore

que nous pourrions citer, si les pharmaciens avaient toujours le soin d'essayer le sulfate de potasse qu'ils achètent avant de le délivrer comme médicament.

L'essai du sulfate de potasse s'effectue de la même manière que celui du sulfate de soude. Quant au sulfate de magnésie qui peut aussi contenir de l'Arsenic, on s'assurera que ce sel est exempt de composés arsénicaux par la méthode que nous indiquons plus loin pour l'acétate de soude (Chevalier et B.)

SULFOVINATE DE SOUDE.

La dissolution de ce sel, acidulée par l'acide sulfurique et bouillie avec quelques grammes de solution d'acide sulfureux ou d'acide oxalique ne doit pas, après refroidissement, donner de précipité avec le sulfhydrate d'ammoniaque pur, ce qui indiquerait la présence de l'Arsenic. Or, le sulfovinate de soude est employé en pharmacie comme purgatif et ordonné à doses assez considérables ; il faut donc s'assurer, avant de le donner au malade, de son absolue pureté. Et à ce sujet, quoique le sulfhydrate d'ammoniaque ne soit pas employé en pharmacie, à cause de son importance dans cette analyse, nous ne le passerons pas sous silence.

En effet, le sulfhydrate d'ammoniaque est l'un des réactifs les plus fréquemment employés, on doit souvent s'en servir dans les solutions ammoniacales, et dans bien des cas, un grand excès de ce réactif est nécessaire pour redissoudre complètement certains sulfures, par exemple d'Arsenic, d'antimoine, d'étain ; il peut contenir comme impureté les corps étrangers de l'ammoniaque et ceux que l'hydrogène sulfuré a pu entraîner.

Parmi ces corps étrangers, nous devons signaler princi-

palement l'antimoine et l'Arsenic qui se trouvent dans le réactif à l'état de sulfosels. L'Arsenic et l'antimoine que le sulfhydrate contient quelquefois proviennent de l'hydrogène sulfuré ; leur présence dans le sulfhydrate dépend donc de la nature du sulfure employé pour la préparation du gaz. Le proto-sulfure de fer et les mattes qui contiennent soit seulement de l'arséniure, soit en même temps de l'arséniure et de l'antimoniure de fer traités par l'acide sulfurique étendu, dégagent une certaine quantité d'hydrogène arsénié ou d'hydrogène antimonié qui passent avec l'hydrogène sulfuré dans l'ammoniaque et produisent des sulfosels d'Arsenic et d'antimoine.

Les sulfures de barium et de calcium ne contiennent pas ordinairement d'Arsenic et ils produisent de l'hydrogène sulfuré très pur; ce sont par conséquent ces sulfures qu'il faut employer de préférence pour la préparation du sulfhydrate très pur.

Les proto-sulfures de fer ou les mattes ne peuvent être utilisées pour cette préparation, quand ils contiennent de l'Arsenic ou de l'antimoine et il est utile d'observer qu'il n'est pas possible de purifier le sulfhydrate qui contient des corps étrangers. Il faut s'assurer seulement de la pureté du réactif avant de l'employer. La constatation de la présence de l'Arsenic exige des opérations longues et délicates ; pour cette raison, on préfère ne pas se servir d'un réactif dont on ne connaît pas la pureté et où l'on prépare avec de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque purs dans la liqueur même sur laquelle on veut le faire agir.

Cette préparation se fait de la manière suivante : dans la liqueur proposée, acidifiée si cela est nécessaire par l'acide chlorhydrique, on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré préparé avec les soins convenables ; quand le gaz est en grand excès dans la liqueur, on ajoute peu à peu de l'ammoniaque pure jusqu'à saturation des acides et de

l'hydrogène sulfuré. En opérant ainsi, on peut être bien certain d'avoir du sulfhydrate parfaitement pur (Rivot).

PHOSPHORE.

De tous les corps simples, le phosphore est celui qui présente, sous le rapport de la couleur et de quelques autres propriétés, les modifications les plus nombreuses, aussi ne peut-on pas se fier à son aspect pour savoir s'il est pur d'Arsenic.

C.-J. Rademaker, en préparant de l'acide phosphorique par le procédé officinal, et en cherchant à le débarrasser par un courant d'hydrogène sulfuré des substances qui pouvaient le contaminer, a toujours obtenu le précipité de sulfure d'Arsenic et a constaté que 100 grammes de phosphore avaient fourni 0 gr. 95 de sulfure.

Le phosphore est quelquefois en effet altéré par la présence d'une petite quantité d'Arsenic ; ce cas, assez rare maintenant, se présente lorsque l'acide sulfurique employé à l'extraction du phosphore, a été fabriqué avec des pyrites arsénicales.

La couleur jaune-verdâtre que prend le phosphore peu de temps après sa préparation, doit être attribuée à la présence de l'Arsenic. Lorsque le phosphore arsénifère a séjourné quelque temps dans l'eau, il se couvre d'une pellicule brune; si l'on recueille cette pellicule et qu'on la traite par l'éther, on obtient un résidu insoluble de phosphure d'Arsenic (Dupasquier).

Voici un autre procédé indiqué par Dupasquier, pour reconnaître dans le phosphore la présence de l'Arsenic. On brûle en quatre ou cinq fois, 25 ou 50 gr. du phosphore à essayer dans une coupelle, placée au milieu d'une assiette

contenant de l'eau et recouverte par une cloche de verre, que l'on dispose de manière à y laisser entrer peu à peu l'air atmosphérique. La combustion du phosphore s'opère complètement et les vapeurs arsénicales mélangées aux vapeurs d'acide phosphorique, se dissolvent dans l'eau au fur et à mesure de leur formation.

On laisse refroidir l'appareil, puis on retire le liquide qu'on filtre, pour en séparer le phosphore rouge. L'appareil est lavé avec soin et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite immédiatement l'Arsenic à l'état de sulfure jaune-clair entièrement soluble dans l'ammoniaque.

On peut encore arroser dans un petit matras 2 gram. de phosphore avec 18 gram. d'acide nitrique; on chauffe doucement, et on évapore le liquide résultant dans une capsule jusqu'à consistance sirupeuse. On laisse refroidir, on dissout dans 10 gr. d'eau distillée, on agite la liqueur avec 3 gr. d'hydrogène sulfuré en solution, en chauffant légèrement, et on abandonne le mélange au repos pendant une heure. S'il se forme un précipité jaune prononcé, il y a de l'Arsenic (Schmid et Wolfrum).

Cet essai pour réussir a besoin d'être effectué avec les quantités de liquides prescrits, d'autant plus qu'il faut se méfier du faible précipité jaune-pâle que donne dans cet essai la présence du soufre quoi qu'il n'y ait pas d'Arsenic.

Dans le cas où il y en aurait, on pourrait oxyder l'Arsenic, s'il y en a, par l'acide azotique et essayer à l'appareil de Marsh, on aurait alors une certitude absolue.

ACIDE PHOSPHORIQUE.

L'acide phosphorique médicinal est liquide, incolore, inodore et d'une densité égale à 1,45 (soit 43° de l'aréomètre Beaumé).

En 1834, M. Hernt, pharmacien à Berlin, reconnut le premier la présence de l'Arsenic dans l'acide phosphorique. M. Barlwad, de Berlin, eut entre les mains un acide phosphorique qui pour 500 gr. donnait 0 gr. 40 de sulfure d'Arsenic (Chevalier et Baudrimont).

Il peut effectivement contenir quelquefois de l'Arsenic, et dans ce cas un courant d'acide sulfhydrique précipiterait l'Arsenic en jaune, pourvu que celui-ci se trouve dans la dissolution à l'état d'acide arsénieux et non à l'état d'acide arsénique; on pourrait dans tous les cas opérer la réduction, de l'acide arsénique en acide arsénieux par l'acide oxalique et soumettre ensuite la liqueur au traitement par l'acide sulfhydrique. Comme il peut être intéressant, dans certains cas, un empoisonnement, par exemple, de reconnaître si on a à faire à de l'acide arsénieux ou à de l'acide arsénique, nous indiquons le procédé suivant qui permet de les distinguer.

On mélange dans un ballon 5 gr. d'acide phosphorique avec 10 gr. de solution d'hydrogène sulfuré ; on bouche hermétiquement et on met le ballon dans un endroit chaud. Si l'acide phosphorique renferme de l'acide arsénieux, il se produit bientôt un trouble jaune, si le trouble jaune ne se produit qu'au bout de deux à trois heures, c'est de l'acide arsénique.

On comprendra aisément l'importance de la recherche de l'Arsenic dans le phosphore et l'acide phosphorique, quand

on saura que ces deux corps sont employés à la préparation des phosphates en général qui sont très employés en médecine, et que l'acide phosphorique est employé en médecine dans les maladies des os, soit à l'intérieur, soit à l'extérieur. On en fait des limonades, des potions, des solutions pour lotions ou injections.

PHOSPHATE D'AMMONIAQUE.

Pour rechercher l'Arsenic dans le phosphate d'ammoniaque, on met 1 gramme de ce phosphate avec 5 grammes d'eau distillée dans un tube, et cette solution est acidulée avec 5 décigrammes d'acide chlorhydrique et traitée ensuite par 5 grammes d'hydrogène sulfuré en solution ; s'il n'y a pas de changement, le sel ne contient pas d'Arsenic ; s'il se forme un trouble, ou un précipité foncé, on a affaire à du plomb, du cuivre et de l'Arsenic qui sont également nuisibles.

PHOSPHATE DE SOUDE.

Pour s'assurer que le phosphate de soude ne contient pas d'arséniate d'Arsenic, il faudra le soumettre à l'essai spécial décrit plus loin pour l'acétate de soude. On procède pour rechercher l'Arsenic dans le pyrophosphate de soude, de la même manière que pour le phosphate de soude, puisque c'est par la calcination de ce dernier qu'on obtient le pyrophosphate.

CHAPITRE II.

ANTIMOINE.

L'antimoine pur est d'un blanc argentin, d'un éclat très vif, lamelleux et à très petits grains, s'il a été refroidi brusquement, et en lames larges, s'il a été refroidi lentement.

Pour obtenir ce métal, on décompose le sulfure grillé soit par le charbon imbibé de carbonate de soude, soit par le fer et le poussier de charbon. Mais l'antimoine ainsi préparé et désigné dans le commerce sous le nom de régule, n'est pas parfaitement pur. Il renferme du plomb, du soufre, de l'Arsenic et même d'autres éléments. Il ne doit donc être employé pour l'usage médicinal qu'après avoir été purifié. Il importe surtout de le priver de l'Arsenic qui l'accompagnerait ultérieurement dans toutes les préparations pharmaceutiques dont il peut être la base.

L'antimoine, en effet, fournit à la médecine plusieurs médicaments précieux, parmi lesquels nous devons citer surtout le tartre stibié et le kermès minéral, qui constituent aujourd'hui presque toute la médecine antimoniale. Nous allons nous occuper successivement des diverses préparations de l'antimoine, en commençant par le métal lui-même qui a été quelquefois employé.

L'Arsenic qui existe fréquemment dans l'antimoine du commerce, sera indiqué en calcinant la poudre de ce métal avec un excès de nitrate de potasse et en traitant ensuite par l'eau, pour obtenir une liqueur qui sera placée dans l'appareil de Marsh.

L'Arsenic se reconnaît aussi facilement dans l'antimoine à

l'odeur alliacée, plus au moins prononcée qui se développe quand on chauffe un fragment de ce métal sur un charbon ou au chalumeau. On peut encore s'assurer de la présence de l'Arsenic dans l'antimoine,en mélangeant l'antimoine finement pulvérisé à du tartre, calcinant dans un creuset couvert; il se fait un alliage de potassium et d'antimoine qui décompose l'eau et dégage de l'hydrogène, ce gaz sera arsénié si l'antimoine était arsénical, et sa combustion dans une cloche donnera lieu à un dépôt d'Arsenic sur les parois (Sérullas).

Pour obtenir le métal pur et exempt d'Arsenic, Liebig conseille de mélanger 10 parties d'antimoine, 1 p. de sulfure d'antimoine et 2 p. de carbonate de soude desséché; on introduit le tout dans un creuset de Hesse et on tient en fusion pendant une heure. On laisse alors refroidir le creuset, on le casse, et on rejette la scorie : le culot métallique est pulvérisé et de nouveau tenu en fusion avec 1 p. 1\2 de carbonate de soude. Dans ce procédé, le sulfure d'Arsenic qui se forme est séparé par la soude, il se fait du sulfure de sodium et de l'arséniate de soude. Les sulfures de fer et de cuivre sont enlevés par le sulfure de sodium, avec lequel ces sulfures forment des composés très fusibles; l'addition du sulfure d'antimoine a pour but de transformer en sulfure métallique la totalité de l'Arsenic et une partie du fer et du cuivre. On peut encore séparer l'Arsenic de l'antimoine, en projetant dans 16 p. d'acide nitrique 8 p. d'antimoine en poudre, qui sont ajoutés par portion.

On sépare la poudre blanche qui s'est produite, on lave et on la met à égoutter : alors on y ajoute 1 p. de sucre en poudre et on place le mélange dans un creuset que l'on chauffe au rouge; on trouve l'antimoine pur sous une couche de scories (Lefort). On obtient encore de l'antinoine très pur, en introduisant dans un creuset un mélange de 5 p. de poudre d'Algaroth, 4 p. de carbonate de soude, et 1 p. de

charbon ; on recouvre d'une couche de charbon et on chauffe au rouge, l'antimoine se sépare facilement en un culot métallique.

M. Meyer a proposé de mettre à profit l'insolubilité de l'antimoniate de soude dans l'eau, pour effectuer la séparation de l'antimoine d'avec l'Arsenic. L'auteur s'est assuré par lui-même de l'insolubilité complète de l'antimoniate de soude calciné dans l'eau froide (car ce sel est un peu soluble dans l'eau bouillante).

En effet, M. Meyer mélangea un certain poids d'antimoine avec de l'Arsenic, et fit déflagrer le mélange avec trois fois son poids de nitrate et de carbonate de soude. Le produit ayant été épuisé à l'eau froide, donna un résidu, lequel calciné, représentait une quantité d'antimoniate de soude, contenant presque exactement la quantité d'antimoine employé. Il ne renfermait pas d'Arsenic. Une autre expérience faite avec 0 gr. 10 d'émétique mêlé avec de l'acide arsénieux donna absolument le même résultat. Il est par conséquent évident que la méthode précédente peut s'employer, lorsqu'il s'agit de préparer de l'antimoine entièrement exempt d'Arsenic. A cet égard aussi, M. Meyer s'est assuré par l'expérience de l'efficacité de sa méthode.

La méthode proposée par M. Liebig pour la préparation de l'antimoine pur et qui, comme nous l'avons dit, consiste à fondre, à plusieurs reprises, l'antimoine impur avec un mélange de carbonate de soude et de sulfure d'antimoine, avait été rejetée par M. Berzélius, comme ne donnant pas toujours un produit irréprochable. Selon M. Bensch, la méthode de M. Liebig donne un bon résultat, quand le sulfure d'antimoine employé contient du sulfure de fer. M. Bensch conseille donc comme M. Berthier de fondre dans un creuset de Hesse 100 p. de sulfure d'antimoine du commerce, 42 p. de limaille de fer non oxydée, 10 p. de sulfate

de soude desséché et 2 p. de charbon. Si le culot produit ne renfermait pas beaucoup de fer, il faudrait ajouter 2 pour 100 de sulfure de fer, en procédant d'ailleurs comme le prescrit M. Liebig. M. Bensch attribue la séparation de l'Arsenic sous l'influence du fer à la formation d'un sulfarséniure de ce métal.

Voici enfin le procédé recommandé par le Codex : on réduit en poudre très fine l'antimoine du commerce, et on l'étend en couche mince sur un plat de terre vernissé, large et peu profond, on chauffe graduellement le métal impur jusqu'à ce que sa surface se couvre de taches noires ; on bouche alors l'ouverture inférieure du fourneau, afin de diminuer la chaleur; les taches s'agrandissent peu à peu, et finissent par se confondre de manière à former un tout homogène et d'une nuance uniforme ; puis toute la masse devient incandescente, malgré l'abaissement de la température du foyer. On brasse la matière avec une spatule de fer, afin d'oxyder toutes les particules métalliques. L'opération est terminée lorsque l'incandescence cesse. Dans cette opération, le métal fixe, environ 12,5 pour 100 d'oxygène, et paraît constituer un mélange assez homogène d'oxyde d'antimoine et d'antimoine métallique.

Pour obtenir le métal pur, on introduit ce produit dans un creuset couvert, et on le fait fondre à la plus basse température possible. Lorsqu'on casse le creuset refroidi, on voit que sa partie supérieure est occupée par une masse grisâtre, formée d'aiguilles prismatiques brillantes. Cette couche est constituée par de l'oxyde d'antimoine associé aux oxydes des divers métaux contenus dans l'antimoine brut ; au-dessous se trouve un culot de métal purifié, formant à peu près le quart du poids primitif de l'antimoine. On peut tirer parti de l'oxyde d'antimoine impur résultant de cette opération.

SULFURE D'ANTIMOINE.

Le sulfure d'antimoine ou antimoine crû est gris, avec un éclat métallique et se présente sous forme de longues aiguilles prismatiques : il fond même à la flamme d'une bougie.

Le sulfure d'antimoine du commerce n'est presque jamais pur ; par la fusion, on le débarrasse des sulfures de fer, de plomb, du quartz, du sulfate de baryte et des matières terreuses qui l'accompagnent. Mais il reste l'Arsenic, ce dernier peut s'y trouver en proportion suffisante pour communiquer des propriétés vénéneuses aux médicaments dont le sulfure est la base.

Pour reconnaître la présence de l'Arsenic dans un sulfure d'antimoine du commerce, on arrose dans un petit ballon 1 gr. du sulfure proposé, finement pulvérisé, avec 10 gr. d'acide chlorhydrique ; on chauffe à l'air libre, d'abord doucement et on fait bouillir ensuite le mélange ; on décante la solution précédente, et on ajoute au liquide décanté 1 gr. d'acide chlorhydrique avec 5 décigr. de proto-chlorure d'étain et on chauffe sur la lampe à alcool. Si le sulfure d'antimoine contient de l'Arsenic, la liqueur prendra une forte coloration brune.

Le sulfure d'antimoine contient le plus souvent l'Arsenic à l'état de sulfure d'Arsenic, comme le démontre Serullas. Lorsqu'il est arsénical et qu'on le traite par l'eau, à l'aide de la chaleur, il fournit un liquide qui, essayé dans l'appareil de Marsh, donne des taches arsénicales. Ce même liquide forme avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune de sulfure d'Arsenic. A ce mode d'essai assez douteux, il est préférable de substituer l'emploi de l'ammoniaque : le sulfure d'antimoine arsénical, réduit en poudre fine, cède le sulfure

de ce métal à cet alcali volatil, dans lequel on le fait macérer pendant 12 ou 24 heures, la liqueur filtrée additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique ou évaporée laisse précipiter du sulfure d'Arsenic sous forme de dépôt jaune compacte, ou sous celle de flocons blanchâtres et lents à se séparer suivant la proportion d'Arsenic.

Pour reconnaître la présence de l'Arsenic, Schaub indiquait de traiter la poudre minérale par le nitrate de potasse à l'aide de la chaleur, reprendre le résidu par l'eau pure, et rechercher l'Arsenic dans l'eau de lavage. Le professeur Grindel conseillait un procédé analogue qui consiste à se servir d'antimoniure de cuivre. On obtenait ainsi le vert de Scheele. La présence de l'Arsenic dans le sufure d'antimoine n'est pas sans danger, particulièrement quand il est employé à l'état naturel comme dans la tisane de Feltz.

On conseille pour priver le sulfure d'antimoine du sulfure d'Arsenic qui l'accompagne, de le réduire en poudre très fine, à l'aide d'un porphyre et de le laisser pendant plusieurs jours en contact avec de l'ammoniaque concentré, qui dissout le sulfure d'Arsenic. Ce moyen de purification ne donne que des résultats incomplets, et le seul procédé qui permette d'obtenir du sulfure d'antimoine entièrement privé d'Arsenic consiste à le préparer de toutes pièces, en fondant ensemble 50 parties d'antimoine purifié et 50 parties de soufre sublimé pur. Quand la matière est en fusion, on donne un coup de feu vif, pour volatiliser l'excès de soufre. Le sulfure d'antimoine sert également à préparer le kermès que nous étudierons plus loin.

KERMÈS.

Le kermès mis en contact à froid pendant quelques temps avec de l'ammoniaque, ne doit pas la colorer; s'il lui communiquait une teinte jaune, c'est qu'il contiendrait du soufre doré ou du sulfure jaune d'Arsenic.

Le kermès Cluzel ne doit pas être remplacé par celui de Berzélius, ce dernier étant spécialement destiné aux chevaux. Comme le kermès par voie sèche est toujours préparé avec du sulfure d'antimoine naturel, purifié par simple fusion, il en résulte qu'il est presque toujours arsénical. Il renferme quelquefois jusqu'à 4 ou 5 p. 100 d'orpiment, On reconnaît cette altération que présente rarement le kermès Cluzel par l'ammoniaque.

CHLORURE D'ANTIMOINE.

Quoique le procédé soit ancien et n'ait plus qu'un intérêt historique, car il est compliqué et donne des produits d'un prix trop élevé pour rester dans la pratique, on prépare quelquefois le beurre d'antimoine à l'aide de deuto-chlorure de mercure et d'antimoine métallique que l'on chauffe dans dans une cornue de verre dans un fourneau à reverbère.

Le chlorure d'antimoine ainsi obtenu est fréquemment souillé par un peu de mercure et par un mélange de chlorure mercureux et de chlorure d'Arsenic qui se produisent pendant la distillation de l'antimoine arsénifère (Capitaine). En employant 3 parties de sublimé et une partie d'antimoine, la presque totalité de l'Arsenic que l'antimoine peut con-

tenir semble former une combinaison peu volatile avec le protochlorure de mercure. En distillant une seconde fois le chlorure d'antimoine, on l'obtient généralement exempt d'Arsenic. Mais si l'on augmente la proportion du sublimé corrosif, l'Arsenic est entièrement transformé en chlorure d'Arsenic qui distille avec le beurre d'antimoine.

En précipitant le chlorure d'antimoine par un grand excès d'eau légèrement ammoniacale, celle-ci retient l'Arsenic et donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune d'orpiment, après toutefois qu'on aura saturé préalablement l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique.

ÉMÉTIQUE.

L'émétique a été découvert au XV^{me} siècle par Basile Valentin. C'est un tartrate d'antimoine et de potasse : il se présente sous la forme de cristaux octaédriques à base rhombe, incolores, inodores et transparents. Il peut contenir de l'Arsenic quand il a été préparé au moyen d'antimoine impur.

Pour le reconnaître, on opère de la manière suivante : La dissolution de ce sel qui doit avoir une réaction un peu acide est traité par l'azotate d'argent et donne un précipité rouge brique, si elle est altérée par un arséniate. L'émétique projeté sur des charbons ardents ne doit pas produire d'odeur alliacée. D'après Stromeyer, on peut découvrir l'Arsenic dans l'émétique par l'expérience suivante : on fait dissoudre 2 grammes d'émétique pulvérisé dans 4 grammes d'acide chlorhydrique concentré et très pur ; on introduit la dissolution dans une petite fiole, puis on y ajoute 30 grammes du même acide chlorhydrique, à moitié saturé d'acide sulfhydrique, on bouche la fiole, on mélange les liquides par l'agi-

tation et on laisse au repos. Au bout d'un certain temps, la liqueur se colore et dépose peu à peu des flocons jaunes, si elle contient de l'Arsenic, sinon elle reste incolore.

Ou encore on dissout dans un tube 1 gramme d'émétique dans 5 grammes d'acide chlorhydrique étendu, on ajoute à la solution 1 gramme de proto-chlorure d'étain, en chauffant au-dessus de la lampe à alcool ; si le mélange prend une teinte brunâtre, c'est qu'il y a de l'Arsenic.

Enfin, il peut arriver comme on l'a constaté plusieurs fois, que de l'acide arsénieux soit mélangé à de l'émétique, soit par suite de négligence, soit même par suite d'ignorance de la part des employés chargés d'effectuer certaines opérations dans les pharmacies. Cette erreur sera aisément découverte par les réactions suivantes: l'acide sulfhydrique précipite ce mélange en rouge orangé qui devient plus clair par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; ce précipité, composé de sulfure d'Arsenic et de sulfure d'antimoine se dissout entièrement dans l'ammoniaque et la liqueur est jaune rouge (couleur des vins généreux d'Espagne). La potasse précipite ce mélange en blanc, surtout au bout de quelque temps. Le sulfate de cuivre ammoniacal fournit un précipité vert, le nitrate d'argent donne un précipité blanc qui passe au jaune par l'addition de la potasse et qu'un excès d'alcali rend violet très foncé presque noir ; ce précipité blanc est composé de tartrate d'argent et d'arsénite de ce même métal, tous deux de couleur blanche: le dépôt jaune qu'y fait naître la potasse est de l'arsénite jaune d'argent mêlé de tartrate d'argent. Enfin, le précipité violet très foncé contient de l'argent métallique, l'oxyde d'argent ayant été désoxydé pour transformer l'acide arsénieux en acide arsénique et le protoxyde d'antimoine en peroxyde.

Analyse. — On fait bouillir avec du carbonate de potasse

le mélange solide ou dissous, et on obtiendra de l'arséniate et du tartrate de potasse solubles ainsi que de l'oxyde d'antimoine. Celui-ci sera dissous dans l'acide chlorhydrique et le sel jouira des caractères du chlorure d'antimoine. Quant à la liqueur composée d'arsénite et de tartrate de potasse, on la traite par l'hydrogène sulfuré et quelques gouttes d'acide chlorhydrique qui en précipiteront du sulfure jaune d'Arsenic.

BISMUTH.

Le bismuth cristallise avec une grande facilité et se présente alors en trémies formées de rhomboèdres. Pour que la cristallisation soit régulière, il faut que le bismuth soit très pur et surtout exempt d'arsenic ; sa forme cristalline régulière, constitue donc jusqu'à un certain point un indice de l'absence d'Arsenic.

L'extraction du bismuth consiste dans une simple liquation des minerais contenant le métal natif. Ce procédé donne immédiatement du bismuth qui est versé dans le commerce, à un état d'impureté tel, qu'il ne peut pas être utilisé pour les besoins de la médecine, d'autant plus qu'au nombre des corps qu'il renferme se trouve l'Arsenic en proportion souvent considérable.

Pour reconnaître la présence de l'Arsenic dans le bismuth, on chauffe ce corps avec le chalumeau, sur un charbon ; on ne tardera pas, s'il renferme de l'Arsenic, à percevoir une odeur alliacée très prononcée.

Ou bien encore, on le fait fondre au rouge avec 1/20 de son poids de nitrate de potasse, qui fait passer l'Arsenic à l'état d'arséniate alcalin. En reprenant par l'eau chaude, les scories qui restent au-dessus du bismuth métallique, si

elle renferme une proportion suffisante d'arséniate, elle précipitera en rouge briqueté par l'azotate d'argent. Dans tous les cas, la liqueur étant évaporée avec un excès d'acide sulfurique, pour lui faire perdre tous les composés nitrés et le résidu étant mis dans l'appareil de Marsh, on obtiendra alors des taches arsénicales faciles à reconnaître.

Voici maintenant le procédé du Codex pour obtenir le bismuth suffisamment purifié pour les usages pharmaceutiques: prenez 1 p. de bismuth du commerce et le dixième de son poids d'azotate de potasse. Réduisez les deux substances en poudre fine et mêlez intimément la totalité du bismuth avec la moitié de l'azotate de potasse. Introduisez le mélange dans un creuset, chauffez lentement jusqu'au rouge et laissez refroidir. Séparez le métal de la scorie qui le recouvre et après l'avoir pulvérisé de nouveau et mêlé à la deuxième moitié de l'azotate de potasse, soumettez-le à un traitement en tout semblable au premier.

La pharmacopée française fait observer, non sans raison, que ce bismuth n'est pas chimiquement pur. Toutefois, l'Arsenic et le soufre sont éliminés dans la scorie à l'état d'arséniate et de sulfate de potasse. Un procédé de purification plus efficace consiste à préparer du sous-azotate de bismuth pur, ou au moyen des cristaux d'azotate neutre, et à décomposer le sous-azotate dans un creuset à l'aide du flux noir (Soubeyran).

SOUS-NITRATE DE BISMUTH.

Le sous-nitrate de bismuth, blanc de fard, est pulvérulent, blanc, inodore, insipide et très peu soluble dans l'eau.

Si ce sel a été préparé avec un bismuth arsénical, il peut

renfermer de l'Arsenic. M. Lassaigne a eu à examiner un sous-nitrate de bismuth qui contenait 1,600 d'Arsenic ou 0 gr. 005 m. pour 3 grammes de sous-nitrate. Le sous-nitrate de bismuth du commerce anglais contient presque toujours des proportions sensibles d'Arsenic, en même temps que de l'oxychlorure de bismuth jusqu'à 0,72 (Moreland). De pareils produits doivent évidemment être rejetés de l'usage pharmaceutique.

On s'assure de la présence de l'Arsenic dans le sous-nitrate, en faisant bouillir le produit soupçonné dans une solution de potasse caustique, laissant refroidir, filtrant, saturant par l'acide sulfurique et introduisant le liquide dans l'appareil de Marsh, fonctionnant à blanc depuis quelque temps (Chevalier et Baudrimont).

L'absence ou la formation de taches brunes et brillantes, sur une soucoupe de porcelaine, présentée à la flamme, indiquera si le sel est pur ou arsénical.

M. Glenard a indiqué pour arriver au même résultat, le procédé suivant qui est plus expéditif: on calcine dans un petit tube sur la lampe à alcool 0,50 c. de sous-nitrate de bismuth pour en chasser l'acide azotique; on ajoute au résidu une très petite quantité d'acétate de potasse, moins de 5 centigrammes; on triture avec une baguette de verre pour obtenir un mélange intime et on chauffe le tube à une température modérée: s'il se dégage une odeur alliacée fétide (odeur de cacodyle), c'est que le sous-nitrate de bismuth essayé est arsénical.

On chauffe dans un tube, 1 gram. de la matière suspecte avec 1 gr. d'acide sulfurique concentré, jusqu'à élimination complète de l'acide nitrique, ce qu'on reconnaît à ce qu'il ne se dégage plus des vapeurs blanches. On étend alors le mélange avec 6 grammes d'eau distillée, on y introduit quelques parcelles de zinc; on ferme l'ouverture du tube

avec du papier buvard blanc imprégné de solution de nitrate d'argent, et on attend la fin de la réaction assez vive pendant environ demi-heure. S'il n'y a pas d'Arsenic, le papier restera incolore, tandis que s'il y en a, le papier brouillard sera noirci.

Si l'on dissout du bismuth contenant quelques millièmes d'Arsenic dans de l'acide nitrique, en opérant à la température la plus basse possible, l'Arsenic passe à l'état d'acide arsénieux, et forme de l'arsénite de bismuth très soluble dans l'acide nitrique en excès, la liqueur reste donc limpide. Si au contraire on dissout le même métal, en l'ajoutant peu à peu à de l'acide nitrique, maintenu en ébullition, l'Arsenic est peroxydé, il se forme de l'acide arsénique, et par suite de l'arséniate de bismuth ; ce dernier sel étant peu soluble dans l'acide nitrique, la liqueur devient et reste trouble.

M. Schneider a observé que l'arséniate de bismuth légèrement soluble dans l'acide nitrique est tout à fait insoluble dans une solution de nitrate de bismuth, ne contenant qu'un faible excès d'acide, et il en profite de la manière suivante, pour obtenir du nitrate de bismuth dépourvu d'Arsenic, en partant d'un bismuth arsénical. Il ajoute peu à peu 2 parties de bismuth concassé à 10 p. d'acide nitrique concentré et pur (D = 1,2) chauffé vers 90°. Une réaction énergique se déclare et la liqueur s'appauvrit peu à peu en acide libre. On termine en chauffant le mélange, on laisse alors reposer, l'arséniate de bismuth se dépose avec un peu de sous-nitrate, dont la formation indique la précipitation complète de l'arséniate.

La liqueur éclaircie est filtrée sur de l'amiante, est dépouillée de toute trace de précipité par un repos prolongé, elle est alors presque complètement privée d'Arsenic. L'appareil de Marsh n'y décèle que des quantités insensibles de ce métalloïde. On l'additionne d'un peu d'acide nitrique et on l'évapore à cristallisation. Le nitrate de bismuth cristallisé est, après lavage avec un peu d'eau additionnée d'acide nitrique,

tout à fait exempt d'Arsenic, et peut être tranformé en sous-nitrate.

ZINC.

Le zinc du commerce n'est jamais pur, il contient du soufre, de l'Arsenic et d'autres impuretés.

Les quantités d'Arsenic trouvées par M. Schaeuffèle dans les divers zincs du commerce, sont les suivantes:

ARSENIC OBTENU de 1 k de zinc	Par la Méthode de M. Villain	Par celle de M. Jacquelain
France	0 gr,, 00426	0 gr., 019
Silesie	0 — 00097	0 — 008526
Vieille-Montagne	0 — 00062	0 — 00522
Corfali	0 — 000038	0 — 00456

D'après les expériences de M. Villain, 0 gr. 001 d'acide arsénieux ou 0 gr. 00075 d'Arsenic, peuvent fournir à l'appareil de Marsh 226 taches arsénicales de 0 m. 002 de diamètre. On comprend donc l'importance qu'il y a à purifier le zinc avant de s'en servir dans la préparation des substances pharmaceutiques, et surtout dans le cas où ce zinc doit servir pour des recherches chimiques ou médico-légales.

Il est facile de reconnaître la présence de l'Arsenic dans le zinc, au moyen de l'appareil de Marsh, avec la précaution de ne faire usage que de réactifs absolument purs.

Il résulte des recherches de M. Schaeuffèle: 1° que le zinc de France, le plus arsénical de tous, doit être exclu pour certains usages; 2° que sous le rapport de la petite quantité d'Arsenic, les zincs de Silésie et de la Vieille-Montagne, sont susceptibles d'un usage plus général; 3° que le zinc de la

mine de Corfali, plus riche en métaux étrangers et plus rapidement soluble dans l'eau acidulée que les autres zincs, est le plus pur sous le rapport de l'Arsenic. Il pourrait donc servir dans les recherches médico-légales, sans purification préalable.

M. Meillet a indiqué la méthode suivante pour purifier le zinc qui doit servir dans les expertises médico-légales. On réduit le zinc en grenaille très fine qu'on fait dessécher et qu'on dispose par lits dans un creuset de Hesse avec le quart de son poids de nitrate de potasse, dont on met un excès au fond et à la partie supérieure du creuset. On assujettit le couvercle, on chauffe et une vive déflagration a lieu avec une vive lumière: on retire le creuset du feu, on écarte la scorie et on coule le zinc dans une lingotière. Ce procédé est simple et économique; mais il doit être exécuté avec soin pour éviter certains dangers.

CHLORURE DE ZINC.

Le chlorure de zinc a été quelquefois falsifié par de l'arséniate de zinc que Lassaigne y a trouvé dans la proportion de 12 p. 100. Ce chlorure de zinc frelaté exposé à l'air, au lieu de tomber complètement en déliquescence, s'humectait seulement à la surface, conservait sa forme et sa couleur blanche; projeté sur des charbons ardents, il répandait une odeur alliacée, il se dissolvait complètement et sans effervescence dans l'acide chlorhydrique.

Sa solution aqueuse traitée par l'hydrogène sulfuré, donne un précipité jaune de sulfure d'Arsenic. Une solution de nitrate d'argent neutre, y détermine un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent.

FER.

Le fer du commerce n'est jamais pur, il contient toujours du phosphore, du soufre, de l'Arsenic lesquels, du reste, vu leur très faible quantité, exercent peu d'influence sur ses propriétés médicales. Il convient néanmoins de donner la préférence au fer doux pour les usages thérapeutiques et d'éviter surtout la limaille de fer des ateliers qui le plus souvent est mélangée en outre avec une grande proportion de cuivre.

La limaille de fer, doit donc être préparée avec du fer doux. Dans la préparation du fer réduit par l'hydrogène, l'hydrogène est généralement obtenu par la réaction de l'acide sulfurique non arsénical sur le zinc laminé, lequel est ordinairement privé d'Arsenic. Il est rare néanmoins que dans une réaction portant sur de grandes proportions de matières, l'hydrogène dégagé ne soit pas souillé par de l'hydrogène sulfuré et des traces d'hydrogène arsénié. Le soufre et l'Arsenic restent nécessairement fixés sur le fer réduit et rendent le produit impropre à toute application thérapeutique.

Voici le procédé assez compliqué, recommandé par MM. Bouis, Vée et Baudrimont, pour purifier entièrement l'hydrogène destiné à la préparation du fer réduit.

L'hydrogène se rendra dans un flacon plein d'eau régale (Dussart), et passera dans un second flacon rempli d'une solution de potasse caustique et enfin dans un troisième récipient contenant des fragments de potasse caustique ou de chaux vive. Ce dernier vase devra être suivi d'un tube témoin renfermant un peu de nitrate d'argent dissous, qui donnera la preuve de la pureré parfaite du gaz. L'hydrogène devra traverser une étendue suffisante de pierre ponce

imbibée d'acide sulfurique, afin d'y éprouver une dessiccation aussi complète que possible. Ajoutons, dit M. Soubeyran, que ces préparations si nombreuses pourraient manquer leur but si le dégagement d'hydrogène était trop rapide.

SULFATE DE FER.

Le sulfate de protoxyde de fer, ou couperose verte, est un sel blanc quand il est sec, vert bleuâtre quand il est humide; il se présente sous forme de prismes rhomboïdaux obliques, il est soluble dans l'eau et a une saveur atramentaire; il est insoluble dans l'alcool.

Comme les pyrites qui sont employées à la préparation de la couperose verte, sont fréquemmeut arsénifères, il en résulte que celle-ci contient quelquefois de l'Arsenic qui sera nettement indiqué par l'emploi de l'appareil de Marsh.

On trouve en effet dans le commerce des sulfates de fer renfermant de l'Arsenic et fournissant un hydrate ferrique qui en retient de notables proportions, et comme l'hydrate ferrique est justement destiné à combattre les empoisonnements par l'acide arsénieux, ces sulfates doivent être soumis à une purification préalable. Le procédé suivant donné par Legripe réussit bien: on dissout le sulfate de fer dans l'eau et on fait passer pendant longtemps dans la dissolution un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre, on chauffe pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré et on filtre de nouveau. L'acide sulfhydrique donne souvent un précipité de soufre, parce qu'il ramène à l'état de sel ferreux le sulfate ferrique; en outre, il précipite l'Arsenic à l'état de sulfure; mais comme les sulfures d'Arsenic sont légèrement solubles dans un excès d'hydrogène sulfuré, il importe d'éliminer celui-ci par l'ébullition du liquide. Le sulfure d'Arsenic se

sépare alors entièrement, car il est totalement insoluble dans la dissolution de sulfate de fer.

MERCURE.

Le mercure, après distillation, destinée à le purifier, peut encore contenir du zinc et de l'Arsenic qui sont volatils ; mais on s'en assurera par l'action du nitrate acide de mercure; après quelques jours de contact, les métaux étrangers seront oxydés et l'on s'en débarrassera par un simple lavage.

CINABRE.

Ce sel est rarement arsénical, cependant on peut rechercher la présence de l'Arsenic dans ce sel, en faisant bouillir pendant quelques instants, dans une solution de potasse caustique, quelques grammes de sulfure de mercure réduits en poudre fine.

La liqueur alcaline, saturée par un excès d'acide chlorhydrique, puis filtrée, donnera avec le sulfhydrate d'ammoniaque, un précipité jaune floconneux, si le sulfure essayé contient de l'Arsenic.

On peut encore agiter fortement dans un tube 1 gr. du produit avec 5 gr. d'eau distillée additionnée de 1 gr. de lessive de potasse ou de soude; on chauffe sur la lampe à alcool, on ajoute 5 gr. d'eau distillée et on filtre. On ajoute ensuite à la 1re moitié du liquide, 1 gr. d'acide chlorhydrique; s'il se produit un précipité jaune ou rouge orangé, on a affaire à des sulfures d'Arsenic ou d'antimoine. On ajoute ensuite à la 2e moitié 1 gr. d'acétate de plomb ; si on a un précipité blanc, le cinabre ne contient pas d'Arsenic, s'il se forme un

précipité noir, il est dû à la présence de sulfure d'Arsenic (Schmid et Wolfrum).

Si l'on veut rechercher l'Arsenic à l'aide de l'appareil de Marsh dans un liquide contenant un sel de mercure, comme ce sel au contact du zinc destiné à produire l'hydrogène, laisserait réduire son métal, qui viendrait s'appliquer à la surface du zinc et en l'empêchant d'être attaqué par l'acide sulfurique, s'opposerait à la production d'hydrogène arsénié. M. Gaisney propose de précipiter préalablement le mercure par un excès d'alcali, de filtrer et d'opérer ensuite à la manière ordinaire.

CHAPITRE III.

ACIDE CHLORHYDRIQUE

En 1839, M. Chevalier se basant sur un dégagement d'hydrogène arsénié, lorsqu'on traite l'étain par l'acide chlorhydrique, présumait à la présence de l'Arsenic dans l'acide chlorhydrique et exposait ce fait dans la séance du 4 avril. Robiquet père établissait à ce sujet que l'hydrogène arsénié, dégagé dans ce cas, pouvait être dû à la présence de l'Arsenic dans l'acide chlorhydrique, Arsenic qui proviendrait soit de l'acide sulfurique employé, soit des bassines de fonte mises en usage. Plus tard, le 20 septembre 1841, M. Dupasquier, professeur de chimie à l'école de médecine de Lyon, adressait à l'Académie des sciences un mémoire intitulé : *De la présence de l'Arsenic dans certains acides chlorhydriques du commerce et par suite dans ces mêmes acides purifiés pour l'usage des pharmacies et des laboratoires.*

Les conclusions de ce mémoire étaient les suivantes :

1° On trouve dans le commerce des acides chlorhydriques contenant de l'Arsenic.

2° Ces acides purifiés par les procédés généralement employés dans les laboratoires de chimie et de pharmacie donnent des acides qui sont encore arsénifères.

3° La quantité d'Arsenic contenue dans ces acides est notable. Un kilog d'acide chlorhydrique purifié par distillation a fourni une proportion de sulfure d'Arsenic qui représentait 0 gr. 22 d'acide arsénieux, près de 1/1000.

4° D'après diverses expériences, l'Arsenic dans ces acides n'est pas à l'état d'acide arsénieux, mais à l'état de chlorure,

ce qui explique sa volatilisation et sa présence dans l'acide chlorhydrique distillé.

5° Enfin, l'acide chlorhydrique arsénifère peut offrir de grands inconvénients dans les recherches chimiques, de grands dangers dans l'emploi médicinal, et dans la préparation des composés thérapeutiques, des conséquences d'une gravité extrême dans les recherches toxicologiques.

En effet, l'acide chlorhydrique sert à la fabrication des chlorures d'antimoine, de zinc, du chlorure stanneux, etc., du chlorhydrate d'ammoniaque; à l'extraction du tissu organique des os, pour fabriquer les gélatines et la colle forte. En médecine, il sert aussi à l'état naturel et convenablement étendu comme stimulant, antiseptique et diurétique à l'intérieur.

C'est en général par la réaction entre un équivalent d'acide sulfurique, un de sel marin et un d'eau, qu'on obtient l'acide chlorhydrique; l'eau est décomposée; son oxygène se porte sur le sodium et forme la soude (oxyde de sodium), dont l'acide sulfurique s'empare. L'hydrogène s'unit en même temps au chlore et forme l'acide chlorhydrique volatil à la température où l'on opère. Or, l'acide sulfurique qu'on emploie est celui des chambres à 52° ou 54° Baumé, et renferme presque toujours de l'Arsenic, qui passe à l'état d'acide arsénieux et vient souiller en se volatilisant l'acide chlorhydrique.

La quantité d'acide arsénieux contenue dans cet acide est très variable et souvent considérable, comme le montrent divers titrages faits par MM. Filhol et Lacassin. Un premier échantillon contenait par kilogramme d'acide 1 gr. 020, un autre 2 gr. 022 et un troisième 5 gr. 007 d'acide arsénieux. M. Glenard, dans ses divers essais sur l'acide du commerce, a trouvé en moyenne 2 gr. 50 par kilo.

Pour s'assurer de la pureté de l'acide chlorhydrique, il suffit d'en saturer 125 gr. par de la potasse à l'alcool pure

et d'essayer le chlorure de potassium formé dans l'appareil de Marsh, dont on dégage l'hydrogène au moyen d'acide chlorhydrique pur.

Un autre essai consiste à étendre 2 gr. d'acide chlorhydrique avec 10 gr. d'eau distillée dans un tube : on ajoute ensuite 10 gr. de solution d'hydrogène sulfuré ; on bouche le tube, on agite fortement, on chauffe légèrement et on abandonne au repos pendant une à deux heures. S'il y a un trouble jaune, on est en présence de l'Arsenic.

Ou bien encore, on introduit dans un tube un peu long quelques petits fragments de zinc, on ajoute 2 gr. d'acide chlorhydrique préalablement étendus de 4 gr. d'eau distillée. On s'arrange pour que le tout n'occupe que la dixième partie du tube. Dans la partie vide et au dessus du liquide, on introduit une petite pelote de coton peu serrée, trempée préalablement dans une solution d'acétate de plomb ; enfin, on ferme l'ouverture du tube avec du papier buvard blanc préalablement trempé dans une solution de nitrate d'argent et on attend la fin de la réaction assez vive pendant environ une demi-heure. Si l'acide contient de l'acide arsénieux, le papier est noirci sans que le coton le soit, il peut arriver que le coton seul noircisse, dans ce cas, pas d'acide arsénieux, mais présence d'acide sulfureux. Si l'acide est parfaitement pur et exempt d'Arsenic, le papier ni le coton ne noircissent.

Dans un petit ballon, on ajoute à 10 gr. d'acide chlorhydrique, un gramme de protochlorure de zinc et on chauffe pendant 10 minutes sur une lampe à alcool. Si le mélange se trouble et se colore en brun, on est sûr de la présence de l'Arsenic.

M. Dupasquier a conseillé de le purifier, en l'étendant et y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré, laissant déposer le sulfure, décantant, filtrant à travers l'amiante et distillant de nouveau pour le concentrer. Un autre moyen

dû à M. Bettendorf, consiste à laisser séjourner l'acide chlorhydrique brut pendant 24 heures, avec une solution chlorhydrique de chlorure stanneux; on sépare le dépôt formé, et on distille en recueillant à part le 1^er^ dixième.

On ajoute à l'acide impur chauffé un peu de sulfure de baryum, qui précipite l'Arsenic à l'état de sulfure, tandis que l'acide snlfhydrique formé se dégage. Le sulfure d'Arsenic reste dans la cornue, tandis que l'acide seul distille. On a aussi proposé de purifier l'acide impur de l'Arsenic qu'il contient, en le traitant par un hypophosphite qui retient très facilement l'acide arsénieux. Il suffit de 4 à 5 gr. d'hypophosphite de potasse par litre d'acide à purifier. Au bout de quelque temps de contact à froid, l'Arsenic réduit se dépose au fond du vase; on décante l'acide et on distille.

CHLORURE DE SODIUM.

Le cuivre, le plomb, le fer et l'Arsenic ont été rencontrés dans le sel de certaines raffineries. Cette altération accidentelle est importante à constater, de déplorables évènements en ont été quelquefois la suite. C'est ainsi qu'en 1827, une épidémie qui atteignit plus de 400 personnes dans le département de la Marne, fut causée par la présence de l'Arsenic dans le chlorure de sodium. Celui-ci provenait d'une raffinerie de sels de Vareck, où l'on préparait en même temps des sels arsénicaux. On a constaté la présence de 0 gr. 001 environ d'acide arsénieux dans ce sel.

Le sel marin a aussi occasionné plusieurs accidents graves dans quelques villes de France, notamment à Paris et à Meaux. Plusieurs chimistes ayant cherché à découvrir quelle substance vénéneuse pouvait donner à ce sel des qualités si étrangères à sa nature, reconnurent que c'était l'Arsenic.

MM. Serullas, Guibourt, Latour et Lefrançois ont obtenu le même résultat. MM. Latour et Lefrançois ont de plus évalué la quantité d'Arsenic contenue dans un poids de ce sel, à un grain par once.

Voici l'explication que ces deux chimistes ont donné sur la présence de l'Arsenic dans le sel: l'introduction frauduleuse du sulfate de chaux en poudre avait déja été signalée dans ce sel. Il n'est pas moins connu qu'un certain nombre de droguistes mêlent du sulfate de chaux à l'acide arsénieux qu'ils vendent tout pulvérisé. Il n'est pas impossible que dans un magasin où l'on pile alternativement de l'acide arsénieux, du plâtre pour mêler avec lui et du plâtre pour mêler au sel, il ne se soit produit quelques méprises qui aient introduit dans le commerce du sel contenant quelques parcelles d'acide arsénieux.

M. Guibourt pour faire l'essai du sel au point de vue de l'Arsenic qu'il était présumé contenir, fit dissoudre le sel suspect dans de l'eau distillée, puis il précipita la liqueur par l'hydro-sulfate de potassium et l'acide chlorhydrique. Le précipité jaune bien lavé fut reçu sur un filtre et on versa dessus de l'ammoniaque en quantité suffisante pour le dissoudre complètement et l'entraîner dans la filtration.

La solution ammoniacale évaporée, fut mêlée à une petite quantité de carbonate de potasse et de charbon: le tout fut desséché, introduit dans un tube et chauffé à la lampe. Il en résulta un sublimé d'Arsenic métallique.

MM. Chevalier et Baudrimont conseillent de convertir en sulfate de soude, le sel à essayer, dans un appareil distillatoire, et on introduit dans un appareil de Marsh, fonctionnant à blanc, la liqueur distillée contenant l'Arsenic, à l'état de chlorure, ou bien ce qui est préférable, on traite ce liquide par l'hydrogène sulfuré et on soumet aux réactions ordinaires le sulfure obtenu.

CHLORURE DE BARYUM.

Ce sel est employé en médecine pour combattre les dartres et les maladies scrofuleuses. Il peut contenir de l'Arsenic qu'on reconnaît dans la solution aqueuse du sel à examiner par le précipité jaune-orangé qu'il donne avec l'acide chlorhydrique; précipité entièrement insoluble dans l'ammoniaque.

ACIDE NITRIQUE ET NITRATES.

L'acide azotique ne contient pas ordinairement d'Arsenic; pour s'en assurer toutefois, il faut le saturer par de la potasse à l'alcool, décomposer l'azotate de potasse formé par l'acide sulfurique pur et mettre le sulfate acide de potasse dans l'appareil de Marsh. On sera certain d'avoir de l'acide azotique parfaitement pur, lorsqu'on l'aura distillé sur de l'azotate d'argent.

Le nitrate de soude peut aussi contenir de l'Arsenic; en le décomposant par l'acide sulfurique et introduisant la liqueur dans un appareil de Marsh fonctionnant à blanc, on obtient, s'il y a de l'arsenic, des taches et un anneau, sur lesquels on s'assure de la présence de ce corps.

On a prétendu aussi que certains salpêtres renfermaient de l'Arsenic, quoique beaucoup de chimistes n'en aient jamais rencontré. Nous allons indiquer la manière fort simple de s'en assurer.

On décompose par l'acide sulfurique le nitrate dissous dans un peu d'eau, puis la liqueur (sulfate de potasse) qui en résulte est introduite dans un appareil de Marsh fonctionnant à blanc.

On pourra aussi employer une des méthodes qui seront décrites à l'article *Acétate de soude ;* toutefois il faudra avoir soin de n'acidifier la liqueur qu'après l'action de l'acide sulfureux, ou de l'acide oxalique, et au moment de verser le sulfhydrate d'ammoniaque, afin d'éviter de mettre les agents réducteurs en présence de l'acide azotique libre, qui transformerait l'un en acide sulfurique, l'autre en acide carbonique, et s'opposerait par suite à leur action sur l'acide arsénieux.

BORATE DE SOUDE.

Si l'on veut constater la présence d'un sel d'Arsenic dans le borate de soude, il faut après avoir pulvérisé une dizaine de grammes de cette substance, traiter la poudre par 50 ou 60 grammes d'eau distillée et une quantité d'acide sulfurique suffisante pour transformer le borate en sulfate de soude, avec un excès d'acide : on fait ensuite agir le corps réducteur. Après le refroidissement de la liqueur, on sépare l'acide borique qui s'est déposé en la versant sur un petit linge serré et on l'essaie par le sulfhydrate d'ammoniaque.

On peut aussi additionner une solution aqueuse de borax de 5 gouttes environ de nitrate d'argent par 30 grammes de solution. S'il se produit un précipité rougeâtre, le borax contient de l'acide arsénique.

ACIDE ACÉTIQUE.

M. Chevalier; dans un mémoire paru dans les *Annales d'hygiène* a établi que les fabricants au lieu de ne vendre sous le nom de vinaigre ou acide acétique, que l'acide résultant de l'acétification ou fermentation du vin, vendent aussi

des vinaigres préparés avec le grain, l'alcool, les baquetures des marchands de vin, les lies, les eaux de lavage des formes à sucre, le sucre de fécule, la bière, le cidre, le poiré, l'acide du bois. Le progrès s'est fait, et on vend au public, sous le nom de vinaigre ou acide acétique, et à des prix élevés, des compositions qui n'ont de ressemblance avec l'acide acétique du vin que par le nom. Heureux quand cet acide ne contient pas des substances nuisibles à la santé. On a constaté, en effet, en 1846, qu'un échantillon d'acide acétique livré par un sieur C... au commerce et au public était fortement arsénical et le cas s'est représenté plusieurs fois depuis.

L'Arsenic contenu dans l'acide acétique provient de l'acide sulfurique employé pour sa préparation, car l'acide sulfurique, comme nous l'avons dit plus haut, étant maintenant le plus souvent préparé avec des pyrites arsénicales, renferme toujours des composés arsénicaux.

Il y a donc nécessité d'examiner les acides acétiques pour reconnaître s'ils contiennent ou non de l'Arsenic. Dans ce but, on fait évaporer 125 grammes environ de cet acide dans une capsule de porcelaine au bain de sable. Le résidu est traité par l'acide sulfurique, pour détruire les matières organiques, puis le charbon sulfurique ainsi obtenu est repris par l'eau distillée à l'aide de la chaleur. Ce liquide est ensuite essayé à l'appareil de Marsh, on arrive ainsi à obtenir facilement tout l'Arsenic sous forme de taches ou d'anneaux, sur lesquels on constate les réactions caractéristiques de l'Arsenic.

ACÉTATE DE SOUDE.

Sous ce titre nous indiquons deux procédés qui, quoique s'appliquant plus spécialement à l'acétate de soude, consti-

tuent des procédés généraux de recherche de l'Arsenic dans tous les sels alcalins et alcalino-terreux. A ce titre ces procédés ont acquis une importance considérable.

En effet, le pharmacien ne devra jamais négliger de rechercher l'Arsenic dans tous les sels de potasse, de soude et même de magnésie qu'il se procure dans le commerce, parce que sa présence dans certain nombre de sels a été trop souvent la cause d'accidents funestes.

Les deux premiers procédés que l'on va décrire permettent de reconnaître en très peu de temps et avec certitude, si tout sel de ce genre est exempt de composés arsénicaux. Ces procédés sont basés sur la propriété que possèdent certains corps de transformer par réduction l'acide arsénique en acide arsénieux, qui donne immédiatement un précipité jaune de sulfure d'Arsenic par l'acide sulfhydrique ou par le sulfhydrate d'ammoniaque au sein d'une liqueur acide, tandis que l'acide arsénique et les arséniates ne produisent de précipités dans ces circonstances qu'avec une extrêmement grande difficulté. L'un de ces corps réducteurs est l'acide sulfureux en dissolution et on l'emploie de la manière suivante : 10 à 15 grammes du sel à essayer sont dissous dans 50 grammes d'eau pure fortement acidulée par l'acide sulfurique ; on ajoute une dizaine de grammes de solution concentrée d'acide sulfureux et on fait bouillir le mélange dans un petit ballon, pendant quelques minutes, jusqu'à disparition complète de l'odeur d'acide sulfureux, on laisse refroidir la liqueur et on y fait ensuite tomber goutte à goutte du sulfhydrate d'ammoniaque qui n'y produit aucune coloration particulière ni aucun trouble si le sel proposé est exempt d'Arsenic. Tandis que dans le cas contraire, il y fait naître un précipité jaune floconneux, de sulfure d'Arsenic, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Si l'on n'avait pas d'acide sulfureux à sa disposition, on pourrait le remplacer par 2 à 3 grammes de sulfite de soude pur.

L'autre corps réducteur proposé pour la recherche de l'acide arsénique et des arséniates, est l'acide oxalique ou mieux l'oxalate d'ammoniaque, plus facile à conserver encore que l'acide sulfureux dissous et n'exigeant la construction d'aucun appareil spécial pour sa préparation. Voici comment on opère : à 10 grammes du sel à essayer dissous dans 50^{cc} d'eau distillée, on ajoute 0,50 à 1 gramme d'oxalate d'ammoniaque et l'on fait bouillir pendant 5 minutes au plus. On laisse refroidir, on acidule la liqueur par l'acide sulfurique, ou l'acide chlorhydrique, et on verse goutte à goutte du sulfhydrate d'ammoniaque ; si la substance renferme un composé arsénical en quantité notable, le précipité de sulfure d'Arsenic apparaîtra immédiatement, s'il ne s'y trouve qu'en très faible proportion, la liqueur ne déposera de précipités qu'après un temps plus ou moins long.

Ces procédés sont plus expéditifs et plus faciles à exécuter que la méthode de Marsh. De même, la recherche des arséniates par l'azotate d'argent bien neutre n'est pas toujours exempte d'erreurs ; en effet, la couleur rouge brique du précipité d'arséniate d'argent est fréquemment atténuée et même masquée par la présence des chlorures que les sels alcalins renferment constamment en plus ou moins grande quantité et qui donnent un précipité blanc de chlorure d'argent.

Une troisième méthode aussi facile et aussi sensible que les précédentes, consiste dans l'emploi de l'hyposulfite de soude qui, en présence d'un acide, réduit l'acide arsénique et le transforme en sulfure d'Arsenic. Voici le mode opératoire :

On fait dissoudre 10 à 15 gr. du sel à essayer dans 150 gr. environ d'eau distillée, avec 50 centigr. d'hyposulfite de soude. On ajoute à la solution 15 à 20 gouttes d'acide chlo-

rhydrique, et on la chauffe dans un petit ballon ; si le sel soumis à l'essai contient un arséniate, la liqueur commence à se troubler, entre 50° à 60° centigrades et ne tarde pas à présenter une coloration jaune manifeste. A ce moment, on retire le ballon du feu, on laisse déposer le sulfure d'Arsenic qui est formé et on le lave à plusieurs reprises par décantation ; enfin, on le traite par l'eau ammoniacale qui le dissout, en laissant un faible résidu de soufre précipité, qui accompagne toujours le sulfure d'Arsenic ; en sursaturant la liqueur ammoniacale, par l'acide chlorhydrique, le sulfure est de nouveau précipité.

La liqueur au sein de laquelle le sulfure d'Arsenic a pris naissance, pourrait renfermer encore de l'acide arsénieux en dissolution ; en la traitant par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque, on le précipite aussi à l'état de sulfure.

ACÉTATE DE POTASSE.

L'Acétate de potasse vendu dans le commerce a quelquefois une coloration grise due à la nature de l'acide acétique employé à sa préparation. Il peut être altéré par des matières diverses provenant soit des ustensiles, soit du vinaigre mis en usage et parmi elles figure l'Arsenic.

Pour constater la présence de l'Arsenic dans l'acétate de potasse, il faudrait introduire dans un appareil de Marsh fonctionnant à blanc, une certaine quantité de solution aqueuse de l'acétate à essayer, et examiner non seulement si on obtient soit des taches, soit un anneau, mais encore rechercher si ces taches, si cet anneau présentent les caractère de l'Arsenic.

ACÉTATE DE PLOMB.

L'acétate de plomb peut aussi contenir de l'Arsenic au nombre de ses impuretés. Cet Arsenic provient de l'acide acétique employé à sa préparation. Pour faire l'essai de ce sel au point de vue de l'Arsenic seulement, on procède de la même manière que pour l'acétate de potasse.

TARTRATES

Crême de tartre.— La présence de l'Arsenic dans la crême de tartre a été signalée par M. Reschy, et provient selon le Dr Bley, du mutage des tonneaux avec du soufre arsinifère.

On décèle ce toxique en dissolvant la crême de tartre dans l'eau bouillante et en introduisant la solution dans un appareil de Marsh (Chevalier et Baudrimont).

On peut encore se servir dans ce but, de la méthode générale indiquée à l'article Acétate de soude.

Tartrate neutre de potasse, sel végétal.— On peut s'assurer de l'absence de sels arsénicaux dans ce sel, de la méthode indiquée pour l'acétate de soude ; dans ce but, on devra, après que la liqueur aura été acidulée, séparer le précipité de bitartrate de potasse qui se sera formé. C'est également par le même procédé qu'on recherche la présence de l'Arsenic dans le tartrate de potasse et de soude ou sel de seignette et dans les carbonates de soude et de potasse.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie,
Membre correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu :
Le Directeur de l'École,
J.-E. DIACON.

PRÉPARATIONS

Acide arsénieux.

Orpiment artificiel.

Réalgar artificiel.

Antimoine purifié.

Kermès.

Bismuth purifié.

Acide chlorhydrique pur.

Acétate de soude.

Chlorure d'Arsenic.

Pages

Sous-nitrate de bismuth 48
Zinc 51
Chlorure de zinc 52
Fer 53
Sulfate de fer 54
Mercure 55
Cinabre 55

Chapitre III.

Acide chlorhydrique 57
Chlorure de sodium 60
Chlorure de baryum 62
Acide nitrique et nitrates 62
Borate de soude 63
Acide acétique 63
Acétate de soude 64
Acétate de potasse 67
Acétate de plomb 68
Tartrates 68